

Das Kriechverhalten von ein- und zweiphasigem Magnesiumoxid mit hohen Eisengehalten

Dem Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Grades
Doktor-Ingenieur

vorgelegt von
Heinrich Knoch

Erlangen 1975

Das Kriechverhalten von ein- und zweiphasigem Magnesiumoxid mit hohen Eisengehalten

Dem Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Grades
Doktor-Ingenieur

vorgelegt von
Heinrich Knoch

Erlangen 1975



Als Dissertation genehmigt vom
Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der Universität Erlangen - Nürnberg

Tag der Einreichung: . . . 3. 6. 1975 . . .

Tag der Promotion: . . . 21. 8. 1975 . . .

Dekan: Prof. Dr. H.J. Schneider

Berichterstatter: Dr. B. Reppich, Prof. Dr. H.J. Oel,

Prof. Dr. B. Ilschner

Inhaltsverzeichnis

- 0. Tabelle verwendeter Größen und Parameter
- 1. Einleitung
- 2. Literaturübersicht zum Hochtemperaturkriechen von MgO und MgO-Fe₂O₃-Mischkristallen
 - 2.1 Einkristalle
 - 2.2 Polykristalle
 - 2.2.1 Reines MgO
 - 2.2.2 MgO-Fe₂O₃-Mischkristalle
- 3. Apparaturen, Herstellungs- und Meßverfahren
 - 3.1 Kriechapparatur und Auswertung der Kriechversuche
 - 3.2 Heißpreßapparatur
 - 3.3 Probenherstellung
 - 3.3.1 Polykristalle
 - 3.3.1.1 Pulveraufbereitung
 - 3.3.1.2 Heißpressen
 - 3.3.2 Einkristalle
 - 3.3.3 Probenvorbereitung
 - 3.4 Messung der elastischen Konstanten
 - 3.5 Mikroskopische Verfahren
 - 3.5.1 Lichtoptische Verfahren
 - 3.5.2 Elektronenoptische Verfahren
- 4. Ergebnisse
 - 4.1 Kornwachstum
 - 4.2 Verformungsverhalten der Polykristalle
 - 4.2.1 Verformungsverhalten im Einphasengebiet
 - 4.2.1.1 Konzentrationsabhängigkeit der stationären Kriechgeschwindigkeit
 - 4.2.1.2 Spannungsabhängigkeit der stationären Kriechgeschwindigkeit
 - 4.2.1.3 Die Zellwandfläche pro Volumen in Abhängigkeit von Spannung und Eisenkonzentration

- 4.2.1.4 Einfluß der Eisenkonzentration auf die wahre Aktivierungsfläche und die effektive Spannung
- 4.2.1.5 Temperaturabhängigkeit der stationären Kriechgeschwindigkeit
 - 4.2.1.5.1 Konzentrationsabhängigkeit der elastischen Konstanten
 - 4.2.1.5.2 Temperaturabhängigkeit des Schubmoduls
- 4.2.2 Verformungsverhalten im Zweiphasengebiet
 - 4.2.2.1 Spannungsabhängigkeit der stationären Kriechgeschwindigkeit
 - 4.2.2.2 Korngrößenabhängigkeit der stationären Kriechgeschwindigkeit
- 4.3 Verformungsverhalten der Einkristalle
 - 4.3.1 Konzentrationsabhängigkeit der stationären Kriechgeschwindigkeit
 - 4.3.2 Spannungsabhängigkeit der stationären Kriechgeschwindigkeit
 - 4.3.3 Ausbildung der Versetzungssubstruktur

5. Diskussion

- 5.1 Kornwachstumskinetik
- 5.2 Das Verformungsverhalten im Einphasengebiet
 - 5.2.1 Der Term $W(\dot{\epsilon}) = bA \cdot \sigma_{\text{eff}}/2$
 - 5.2.2 Die Aktivierungsenergie des Kriechens
 - 5.2.3 Einfluß der Korngröße auf das Verformungsverhalten
 - 5.2.4 Vergleich Polykristalle - Einkristalle
 - 5.2.5 Der Kriechmechanismus in einphasigem, eisenhaltigem Magnesiumoxid
- 5.3 Das Verformungsverhalten im Zweiphasengebiet
 - 5.3.1 Teilchenhärtung
 - 5.3.2 Superplastizität

6. Zusammenfassung

7. Anhang

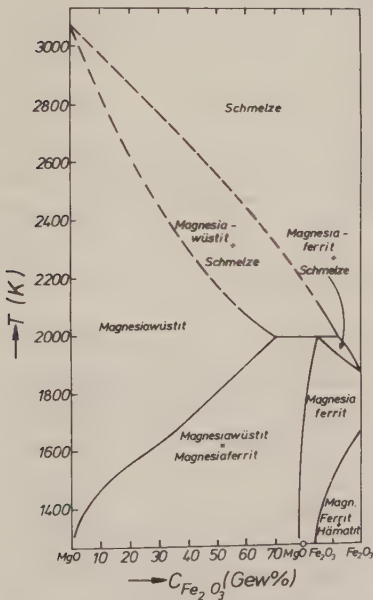
8. Literaturverzeichnis

0. Tabelle verwendeter Größen und Parameter

R	= allgemeine Gaskonstante
k	= Boltzmannkonstante
E	= Elastizitätsmodul
G	= Schubmodul
b	= Burgersvektor
D_l	= Selbstdiffusionskoeffizient
D_{gb}	= Korngrenzendiffusionskoeffizient
Ω	= Atomvolumen
δ	= effektive Breite der Korngrenze
L_K	= Korngröße
L_{SK}	= Subkorngröße
ψ	= Zellwandfläche pro Volumen
ρ	= Versetzungsdichte, $\dot{\rho}^+$ = Versetzungserzeugungsrate, $\dot{\rho}^-$ = Versetzungsvernichtungsrate
S	= Strukturfaktor
n	= Spannungsexponent
A^*	= wahre Aktivierungsfläche
Q	= Aktivierungsenergie
λ_S	= Sprungabstand in Schraubenversetzungen
τ	= Schubspannung in der Gleitebene
σ	= Normalspannung
σ_i	= innere Spannung
σ_{eff}	= effektive Spannung
ϵ	= wahre Verformung
$\dot{\epsilon}$	= wahre Verformungsgeschwindigkeit
$\bar{v}$	= mittlere Versetzungsgeschwindigkeit
$\square$	= Symbol für Gitterleerstellen
T	= Temperatur, T_m = Schmelzpunkt

1. Einleitung

Nichtmetallische anorganische Werkstoffe gewinnen in Forschung und Technik zunehmend an Bedeutung, da sie in einigen Eigenschaften anderen Werkstoffgruppen deutlich überlegen sind. Bei tiefen Temperaturen werden die hohe Härte und Verschleißfestigkeit keramischer Materialien ausgenutzt. Allerdings ist der technische Einsatz durch große Sprödigkeit limitiert. Ein hoher Schmelzpunkt, große Hochtemperaturfestigkeit und weitgehend inertes Verhalten gegen angreifende Gasatmosphären sind dagegen Eigenschaften, die eine Durchführung von Hochtemperaturprozessen oft erst ermöglichen. Die Standzeit und Betriebsfestigkeit von Konstruktionen werden dann durch das Hochtemperaturverformungsverhalten des entsprechenden Konstruktionswerkstoffes bestimmt.



Magnesiumoxid ($T_m = 3073 \text{ K}$) ist ein wichtiger industrieller Grundstoff zur Herstellung feuerfester Materials [1]. So finden z.B. eisenhaltige Magnesiasteine in der Stahlherstellung eine verbreitete Anwendung [2]. Die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften im System $\text{MgO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Abb. 1) bei tiefer Temperatur durch Mischkristall- und Ausscheidungshärtung ist bekannt und war das Thema zahlreicher Untersuchungen. Bei hohen Temperaturen sind entsprechend der Löslichkeitslinie Magnesitwüstit - Magnesitferrit große Fe^{3+} -Konzentrationen im Magnesitwüstit löslich, was infolge der Elektroneutralitätsbedingung zu einer ausgeprägten Defektstruktur im Kationenteilgitter führt (Abb. 2).

Abb. 1:
System $\text{MgO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ an Luft,
nach Phillips et al. [3]

Während bei tiefen Temperaturen elastische $[2\text{Fe}^{3+}, \square]$ -Dipole eine "tetragonale Dipolhärtung" verursachen [4], zeigen thermisch dissoziierte Fe^{3+} -Ionen und Leerstellen bei hohen Temperaturen keinen Härtungseffekt. Mit steigender Fe^{3+} -Konzentration und Leerstellendichte wird ein zunehmender Rückgang der kritischen Schubspannung beobachtet [4]. Ein vergleichbarer Effekt ist vom Fe_{1-x}O und Co_{1-x}O [5-7] bekannt, wo ein Anstieg im Fehlorderungsgrad, oder im Verhältnis der dreiwertigen zu den zweiwertigen Metallionen, mit einer makroskopischen Mischkristallerweichung verbunden ist. Die Analogie der Defektstrukturen in den jeweiligen Kationenteilgittern liegt auf der Hand.

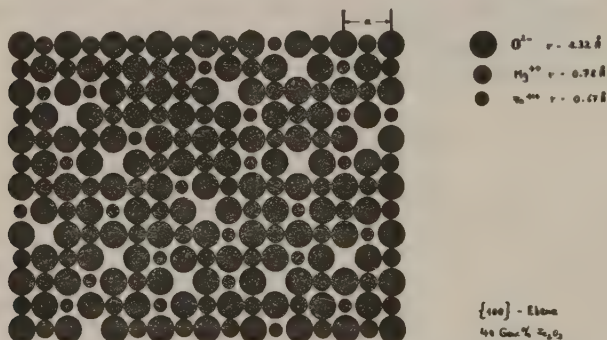


Abb. 2: Defektstruktur in Magnesialwüstit mit 40 Gew.% Fe_2O_3 ($\cong 25$ kat.% Fe^{3+}). Schnitt durch eine $\{100\}$ -Ebene

Ziel dieser Arbeit ist es, den Einfluß unterschiedlicher Fe_2O_3 -Konzentrationen auf das Kriechverformungsverhalten von ein- und zweiphasigem MgO zu untersuchen. Die Messungen werden hauptsächlich an Polykristallen durchgeführt, wobei zu ihrer Herstellung ein geeignetes Verfahren zu entwickeln ist. Ergänzende und vergleichende Untersuchungen sollen an einkristallinem, eisenhaltigem MgO vorgenommen werden. Dabei sollen insbesondere die Konzentrations-, Spannungs- und Temperaturabhängigkeit der stationären Kriechgeschwindigkeit, sowie die Konzentrations- und Spannungseinflüsse auf die Ausbildung der Versetzungssubstruktur und auf die Aktivierungskenngrößen untersucht werden.

2. Literaturübersicht zum Hochtemperaturkriechen von MgO und MgO-Fe₂O₃-Mischkristallen

Das mechanische Verhalten von ein- und polykristallinem MgO, mit und ohne Legierungszusätze wurde von zahlreichen Autoren untersucht. Die folgende Literaturübersicht legt das Schwergewicht auf Hochtemperaturverformung bei $T \geq T_m/2$, wobei insbesondere Arbeiten berücksichtigt werden, die die Kriechgeschwindigkeit in Abhängigkeit von Spannung, Temperatur, Struktur und Eisengehalt untersuchen.

2.1 Einkristalle

Schon in früheren Arbeiten über Hochtemperaturverformung an MgO-Einkristallen wird das Verformungsverhalten auf thermisch aktivierte Versetzungsbewegung zurückgeführt. Cummerow [8] zeigt in 3-Punkt-Biegung, daß sich die Spannungsabhängigkeit der stationären Verformungsgeschwindigkeit durch ein Potenzgesetz

$$\dot{\epsilon}_s = f(\tau) \sigma^n \quad (1)$$

beschreiben läßt, mit $4 \leq n \leq 7$. Dieser Zusammenhang wird interpretiert mit dem Klettern von Stufenversetzungen als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Die Temperaturabhängigkeit von $\dot{\epsilon}_s$

$$\dot{\epsilon}_s = f(\sigma) \exp\left(-\frac{Q(\text{Stöchl.})}{RT}\right) \quad (2)$$

ergibt keine konstante Aktivierungsenergie, sondern wird zwischen 380 und 670 kJ/Mol gemessen. Cummerow interpretiert dieses Ergebnis mit möglichen Abweichungen von der Stöchiometrie im Kationen- oder Anionenteilgitter, die eine Änderung im geschwindigkeitsbestimmenden Diffusionsprozeß bewirken können.

Reppich und Hüther [9, 10] legen das Schwergewicht ihrer Untersuchungen auf die Ausbildung der Versetzungssubstruktur im Druckversuch. Der Übergangskriechbereich bis $\epsilon = 0.4$, ist gekennzeichnet durch das Einschwingen auf den stationären Verformungszustand. Die Zellwandfläche pro Volumen V nimmt bis

zum stationären Wert zu, wobei sich der Charakter der Zellwände von benachbarten parallelen Versetzungswänden zu einem äquiaxialen Netzwerk hin ändert. Die Versetzungsdichte im Zellinneren ρ_1 nimmt im Übergangsbereich bis hin zum stationären Wert ab. Zellwände stellen Versetzungshindernisse dar, in denen im Einklang mit Annihilationsmodellen [11] bevorzugt Erholungsprozesse ablaufen.

Geht man davon aus, daß geordnete Zellwände keine langreichweitigen Spannungsfelder besitzen, dann können im stationären Zustand sowohl die Versetzungsdichte als auch die Zellwandfläche pro Volumen als Maß für die innere Spannung σ_1 dienen. Für die Versetzungsdichte gilt der Zusammenhang

$$\sigma_1 = \alpha G b \sqrt{\rho_1} \quad 0.1 \leq \alpha \leq 1 \quad (3)$$

Hüther [9] zeigt, daß zwischen $\sqrt{\rho_1}$ und ψ eine strenge Proportionalität gegeben ist.

$$\sqrt{\rho_1} \sim \psi \quad (4)$$

Die Messungen zeigen ferner, daß σ_1/σ mit σ leicht abnimmt und die Spannungsabhängigkeit von $\dot{\epsilon}_s$ sich durch ein Potenzgesetz beschreiben läßt.

Auch Birch und Wilshire [12, 13] finden ein Potenzgesetz für die Spannungsabhängigkeit von $\dot{\epsilon}_s$. Sie beschreiben die Verformungsgeschwindigkeit im Sinne eines dynamischen Gleichgewichtes zwischen Verfestigung und thermisch aktivierten Erholungsprozessen, was auf Bailey [14] und Orowan [15] zurückgeht.

$$\dot{\epsilon} = \frac{r}{h} \quad (5)$$

Der Erholungskoeffizient ist gegeben durch $r = -\partial\sigma/\partial t$, der Verfestigungskoeffizient durch $h = \partial\sigma/\partial\epsilon$. Da die Autoren auch nach kleinen Lasterniedrigungen ein Zeitintervall des "Nullkriechens" beobachteten, folgern sie, daß $\dot{\epsilon}_s$ rein erholungsbestimmt ist. Es gilt stets $\sigma_1 \approx \sigma$, oder $\sigma_{\text{eff}} \approx 0$. Das Wachstum des dreidimensionalen Versetzungsnetzwerkes im Subkorninneren auf den neuen Gleichgewichtswert stellt in diesem Mechanismus den geschwindigkeitsbestimmenden Teilprozeß dar. Gleitfähige

Versetzungssegmente müssen bis zu einer Länge $l \gg bG/\tau_{\text{eff}}$ wachsen und können dann als Frank-Read-Quellen arbeiten. Wenn l die Maschenweite des Versetzungsnetzwerkes ist, dann gilt für das Wachstum $dl/dt \sim 1/l \sim \sqrt{\sigma} \sim \sigma$ und damit $r = d\sigma/dt = (d\sigma/dl) \cdot (dl/dt) \sim \sigma^3$. Das Modell liefert also einen Spannungsexponenten $n = 3$. Experimentell finden Birch und Wilshire $n = 4$.

2.2 Polykristalle

2.2.1 Reines MgO

Im einkristallinen MgO bestimmen Gitterversetzungen und ihre Reaktionen untereinander das Verformungsverhalten. Diffusionsprozesse kontrollieren zwar die Verformung, z.B. durch Klettern von Stufenversetzungen, die plastische Formänderung der Probe wird jedoch praktisch ausschließlich von gleitenden Versetzungen getragen. Nicht so übersichtlich ist das Verhalten von polykristallinem Material, wo durchaus noch andere Verformungsmechanismen als Versetzungsbewegung durch Gleiten und Klettern zur Auswahl stehen. Bei kleiner Korngröße (2-3 Größenordnungen im Vergleich zum Einkristall), hohen Temperaturen und niedrigen Spannungen wird die spannungsgerichtete Volumendiffusion ein wichtiger, oft sogar dominierender Verformungsprozeß. Nabarro [16] und Herring [17] leiten für das Diffusionskriechen die Beziehung

$$\dot{\epsilon}_s = \frac{a D_v \Omega \sigma}{R T L_k^2} \quad (6)$$

ab. a ist eine Konstante, die über alle vorkommenden Diffusionswege mittelt. Für den Fall, daß nicht Volumendiffusion, sondern Korngrenzendiffusion die Kriechgeschwindigkeit bestimmen, erhält Coble [18] die Gleichung

$$\dot{\epsilon}_s = a' \frac{D_{gb} \sigma \Omega \sigma}{R T L_k^3} \quad (7)$$

In diesem Modell gehen der Korngrenzendiffusionskoeffizient und die wirksame Breite der Korngrenze als Diffusionsweg ein. Dies führt auf eine stärkere Korngrößenabhängigkeit. Die

lineare Abhängigkeit von der Spannung bleibt erhalten. Dieser lineare Zusammenhang wird an polykristallinem MgO gefunden [19-21]. Passmore et al. [20] stellen die Kriechgeschwindigkeit als Produkt verschiedener unabhängiger Funktionen dar, wobei $f_1(\sigma) \sim \sigma$, $f_2(L_K) \sim L_K^{-2.5}$, $f_3(T) \sim \exp(-Q/RT)$. Die Korngrößenabhängigkeit liegt zwischen den von den alternativen Kriechmodellen postulierten, jedoch wird die gemessene Aktivierungsenergie von 227 kJ/Mol der extrinsischen Sauerstoffdiffusion zugeordnet, was auf die Korngrenzendiffusion als bestimmenden Mechanismus hinweist. Da das Nabarro-Herring-Kriechen nicht ohne weiteres ausgeschlossen werden kann, und da im allgemeinen entweder der eine oder der andere Prozeß, je nach Größe von $D_l(T)$, $D_{gb}(T)$ und L_K , bestimmend sein kann, scheint es sinnvoll nach Raj und Ashby [22] die beiden alternativen Prozesse zusammenzufassen.

$$\dot{\epsilon}_s = \alpha'' \frac{D_l \Omega \sigma}{RT L_K^2} \left(1 + b \frac{D_{gb}}{D_l L_K} \right) \quad (8)$$

Hensler und Cullen [23] beobachten im Druckversuch bis zu Verformungsgraden von $\epsilon = 0.3$ keine Änderung der Kornform in MgO. Sie schließen daraus, daß Korngrenzengleiten mit Akkommodationsprozessen an Korngrenzentrifelpunkten die Verformung bestimmen. Für Korngrenzengleitung, die durch die Diffusion von Korngrenzengrenzenstufen in der Korngrenzenebene kontrolliert wird, geben Gifkins und Snowdon [24] eine Kriechgleichung an, die sich nur in der Korngrößenabhängigkeit wesentlich von (7) unterscheidet:

$$\dot{\epsilon}_s = \alpha'' \frac{d \Omega \sigma D_{gb}}{RT L_K} \quad (9)$$

Langdon [25] gibt eine Gleichung für Korngrenzengleiten an, das durch kombinierte Gleit- und Kletterprozesse von Versetzungen in den Korngrenzen bestimmt wird.

$$\dot{\epsilon}_s = \alpha''' \frac{D_{gb} \sigma^2}{RT G L_K} \quad (10)$$

Mit diesem Kriechmechanismus erklären Snowdon und Pask [26] den Spannungsexponenten $n = 1.8$, den sie bei der Verformung von Polykristallen im Preßzustand finden.

Diese kurze Aufreihung von Korngrenzeneffekten zeigt, daß die Verformung von MgO-Polykristallen stark von der Struktur der Korngrenzen, oder anders ausgedrückt, von der Herstellung abhängt. Mit LiF als Flüssigsinterhilfe hergestellte Polykristalle erreichen zwar nahezu die theoretische Dichte und haben ein großes Korn, jedoch führt das LiF auf den Korngrenzen zu Nebeneffekten. Schon bei tiefen Temperaturen ($T = 1200 \text{ K}$) können sich die Proben in einer Art superplastischem Verhalten wie "öliger Sand" verformen [27]. Zwar verdampft bei hohen Temperaturen ($T > 1600 \text{ K}$) das meiste LiF, jedoch können Korngrenzensegregationen des verbleibenden LiF [28] beeinflußt werden, was sich wiederum auf die Kriechgeschwindigkeit auswirken kann. Neben den Korngrenzenverunreinigungen beeinflussen Porosität und Porositätsverteilung das Kriechverhalten von polykristallinem MgO [29]. Poren und Korngrenzen führen infolge von Spannungskonzentrationen zu einer Schwächung des Materials.

Mit wachsender Spannung, Korngröße und Temperatur verlieren Korngrenzeneffekte an Bedeutung, da die Verformung zunehmend von Versetzungen im Korninneren getragen wird [30]. Entsprechend berichten Hannink und Langdon [31] sowie Bilde-Sörensen [32] von der Bildung einer Versetzungssubstruktur mit hexagonalen Netzwerken in den Subkorngrenzen in Analogie zu den Einkristallen [9, 10]. Auch wird die Kriechgeschwindigkeit unabhängig von der Korngröße gefunden [32, 33]. Barrett et al. [34] zeigen in diesem Zusammenhang an polykristallinem Kupfer, daß $\dot{\epsilon}$ dann unabhängig von der Korngröße wird, wenn $L_{SK} \ll L_K$. Nimmt L_K ab und wird vergleichbar mit L_{SK} , dann nimmt der Anteil des Korngrenzengleitens an der Gesamtverformung zu. Da Korngrenzengleiten ein zu erwartender Verformungsmechanismus des polykristallinen MgO ist [23, 26], muß insbesondere bei kleinen Korngrößen stets mit einem Beitrag dieses Mechanismus an der Gesamtverformung gerechnet werden.

Gemessene Spannungsexponenten im Bereich des Versetzungskriechens liegen zwischen $2.6 < n < 7$, die Aktivierungsenergien des Kriechens zwischen $210 \text{ kJ/Mol} < Q < 470 \text{ kJ/Mol}$. Während letztere mit der Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion des

Sauerstoffes korreliert werden, werden für die Spannungsabhängigkeit verschiedene Kriechmodelle diskutiert. Birch und Wilshire [12,13,35,36] nehmen als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wie bei den Einkristallen die Vergrößerung des dreidimensionalen Versetzungsnetzwerkes innerhalb der Subkörner an. Bilde-Sörensen [32] leitet hierfür eine Gleichung ab, die $n = 3$ erklärt:

$$\dot{\epsilon}_s = \frac{156 D_v \sigma^3}{4 R T G^2 b (2 \sqrt{G} / \sigma)} \quad (11)$$

Für eine Verformung, die nur durch Kletterprozesse von Versetzungen getragen wird erhalten Nabarro [37] und Weertman [38] Kriechgleichungen, die ebenfalls Spannungsexponenten von $n = 3$ liefern und von Langdon und Pask [33] und Snowden und Pask [26] als mögliche, wenn auch unwahrscheinliche Kriechmechanismen in Betracht gezogen werden. Höhere Spannungsexponenten werden mit den kombinierten Gleit- und Klettermodell von Weertman [39] interpretiert. Die resultierende Kriechgleichung,

$$\dot{\epsilon}_s = \frac{3 \pi^2 \sigma^2 D_v}{2 \sqrt{G} G^2 b^2} \sinh \left\{ \frac{\sqrt{3} \sigma^{2.5} b^{1.5}}{8 G^{1.5} N_Q^{0.5} R T} \right\} \quad (12)$$

N_Q = Versetzungsquellendichte, kann für kleine Spannungen zu $\dot{\epsilon} \sim \sigma^{4.5}$ linearisiert werden, während bei höheren Spannungen der $\sinh$ -Term wirksam wird und somit auch größere n -Werte erklärt werden können [26,33].

2.2.2 MgO-Fe₂O₃-Mischkristalle

Bisherige Literaturarbeiten befassen sich nur mit dem Diffusionskriechen von eisenhaltigem MgO. Es wird davon ausgegangen, daß Versetzungsmechanismen unwahrscheinlicher sind als in reinem MgO, da in Analogie zu Metallen [40] die Versetzungsbe-
wegung durch die Wechselwirkung zwischen Versetzung und Fe^{3+} -
Ion gehemmt wird [41]. Da stets mit einer linearen Spannungsabhängigkeit zu rechnen ist, steht die Diskussion der Korngrößen- und Temperaturabhängigkeit von $\dot{\epsilon}$ im Vordergrund. Kornwachstum und Einstellung der Gleichgewichtsdiffusionspotentiale während des Versuches führt zu einer Art Übergangsverhalten

beim Diffusionskriechen [41-44]. Terwilliger et al. [41,45] kombinieren die allgemeine Diffusionskriechgleichung in der Form $\dot{\epsilon} = \text{const } \sigma L_K^{-m}$ mit der Zeitabhängigkeit des Kornwachstums, $(L_K)^1 - (L_{K0})^1 = k_1 t$, und sie erhalten eine Kriechgleichung, die das Kornwachstum berücksichtigt.

$$\dot{\epsilon} = \frac{C_1}{(t + C_2)^p} \quad ; \quad \sigma = \text{const} \quad (13)$$

C_1 und C_2 sind Konstanten, der Zeitexponent p hängt vom jeweiligen Kriech- und Kornwachstumsmechanismus ab und variiert zwischen $0.33 \leq p \leq 1.5$ [45].

Die Diffusionskriechgeschwindigkeit steigt mit der Eisenkonzentration an [41,43,46]. Versuche mit variablem P_{O_2} , wobei sich bei festem Gesamteisengehalt bestimmte Fe^{3+}/Fe^{2+} -Werte einstellen lassen [47] zeigen, daß Fe^{3+} -Ionen das Diffusionskriechen beschleunigen [46]. Im Ionenkristall wird die Kriechgeschwindigkeit stets vom langsamsten Partner bestimmt [48], wobei aber zu berücksichtigen ist, daß jeder Ionensorte mindestens zwei parallele Diffusionswege zur Verfügung stehen, einerseits durch das Gitter und andererseits entlang Korngrenzen. Gordon [49,50] weist in diesem Zusammenhang darauf hin, daß aufgrund der verschiedenen möglichen Diffusionswege die beim Diffusionskriechen bestimmte Diffusionskonstante eine komplexe Größe ist, die von den individuellen Beweglichkeiten der Ionen entlang verschiedener Diffusionswege abhängt. So wird bei schneller Sauerstoffkorngrenzendiffusion und kleinen Fe^{3+} -Gehalten die Kationengitterdiffusion bestimmend. In diesem Falle steigt $\dot{\epsilon}$ mit $C_{Fe^{3+}}$ stark an. Tremper et al. [46,51] messen für diesen Diffusionsprozeß Aktivierungsenergien von 490 ± 40 kJ/Mol und weisen eine starke Abhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit vom Sauerstoffpartialdruck ($C_{Fe^{3+}}$) nach.

Kationengitterdiffusion beim Nabarro-Herring-Kriechen ist jedoch nur solange bestimmend, solange $(L_K/\pi)D_{LMg} < \sigma D_{gbO}$, vgl. (8). Für $(L_K/\pi)D_{LMg} > \sigma D_{gbO}$ wird die Anionenkorngrenzendiffusion bestimmend und Coble-Kriechen liegt vor. Dieser Fall ist erfüllt für hohe Eisengehalte und/oder hohe Sauerstoffpartial-

drucke. Die Aktivierungsenergie liegt bei 340 ± 20 kJ/Mol und ϵ zeigt eine schwächere Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck (C_{Fe}^{3+}) [46]. Die Abhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit von C_{Fe}^{3+} bei hohen Eisengehalten läßt die Arbeit von Kingery [52] erwarten. Bei Dotierung mit höherwertigen Kationen werden Korngrenzen positiv geladen und sind von einer Raumladungszone umgeben. Die damit verbundene Gitterstörung führt zu einer erhöhten Beweglichkeit sowohl der Kationen als auch der Anionen im Korngrenzenbereich.

3. Apparaturen, Herstellungs- und Meßverfahren

3.1 Kriechapparatur und Auswertung der Kriechversuche

Für Kriechversuche bis 2000 K wurde eine Druckapparatur entwickelt, die es gestattet, unter konstanter Last in Luft oder in variablen Gasatmosphären zu arbeiten, Abb. 3, 4. Ein Graphitrohr-Widerstandsofen (Tamman-Ofen) wurde für den Betrieb in definierten Atmosphären umgerüstet. Heiz- und Regeleinheit konnten von einer vorhandenen Apparatur unverändert übernommen werden. Eine Beschreibung findet sich bei Hübner [53]. Bild 4 zeigt

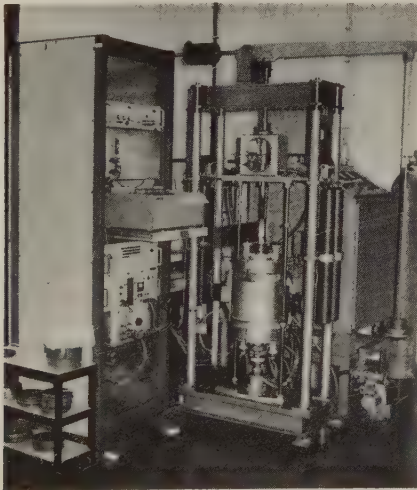


Abb. 3: Hochtemperatur-Kriechapparatur mit Steuer- und Registriereinheit

einen Längsschnitt der Druckapparatur. Der Ofen besitzt zwei Gaskreisläufe, die vakuumdicht mit einem Al_2O_3 -Rohr voneinander getrennt sind. Im Experimentierraum, innerhalb des Al_2O_3 -Rohres, lassen sich verschiedene Gasatmosphären einstellen, während der eigentliche Heizraum unter Argon betrieben wird. Ofenwandung und Dichtungen sind wassergekühlt. Zur Probenbeschickung läßt sich der Ofen an Führungsschienen vertikal ver-

schieben. Die Last wird auf einen Lastteller aufgelegt, der Hebelarm überträgt die Kraft im Verhältnis 1:9. Unterschiedliche Probenhöhen lassen sich durch eine Stellschraube ausgleichen, so daß vor Versuchsbeginn der Hebelarm sich immer in horizontaler Stellung befindet. Die Al_2O_3 -Druckstempel sind in wassergekühlte hochwarmfeste Stahlverlängerungen eingeklebt. Der Unterstempel ist fest, während der Oberstempel in einer Kugelbüchse geführt wird. Die Stempelenden sind mit einkristallinen Saphirscheibchen (C-Achse parallel Stempelachse) belegt. Die Proben werden an den Druckflächen mit Pt-Folie (0.03 mm) unterlegt, zwischen Saphirscheibchen gestellt und in die Druckapparatur eingebaut.

Um Verfälschungen durch elastische und thermische Stempelverformungen zu vermeiden, wird die Längenänderung der Proben direkt an den Stempelenden aufgenommen. Mit durch Gegengewichte entlasteten Al_2O_3 -Stangen wird die Wegänderung aus der heißen Zone hinausgeführt und auf ein induktives Meßsystem übertragen. Das Meßsignal kann entweder mit einem Schreiber aufgezeichnet werden ($1\mu\text{m}$ Probe entspricht 3.26 mm Papier) oder "on line" von einem Rechner ausgewertet werden [54]. Ein Vergleich der aufgezeichneten Längenänderung mit der Probenlänge vor und nach dem Versuch ergab eine Abweichung von weniger als $\pm 1\%$.

Die Versuchstemperaturen werden mit Hilfe eines W-WRh-Thermoelements geregelt. Die Temperaturmessung am Probenort geschieht mit einem Pt-PtRh (EL18)-Thermoelement. Die Temperaturkonstanz während des Versuches beträgt $\pm 1\text{ K}$.

Schreiberprotokolle wurden auf einem Auswertetisch der Fa. Brinti digitalisiert und in der auf Blum und Ilschner [55] zurückgehenden $\lg \dot{\epsilon} - \epsilon$ -Darstellung geplottet. "On line"-Versuche lieferten diese Darstellung ohne den Umweg über den Digitalisierungstisch. Die stationäre Kriechgeschwindigkeit wurde den Plotterkurven entnommen. Für vergleichende Darstellungen wurde dabei stets der Wert für $\dot{\epsilon}$ herangezogen, der sich bei einem wahren Verformungsgrad von $\epsilon = 0.4$ einstellte. Aus Lastwechseln resultiert der effektive Spannungsexponent durch Vergleich der stationären Kriechgeschwindigkeiten vor und nach dem Wechsel.

$$n_{\text{eff}} = \left. \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}_s}{\partial \ln \sigma} \right|_{\epsilon, T} \quad (14)$$

Hochtemperatur-Kriechapparat

(für variable Gasatmosphären)

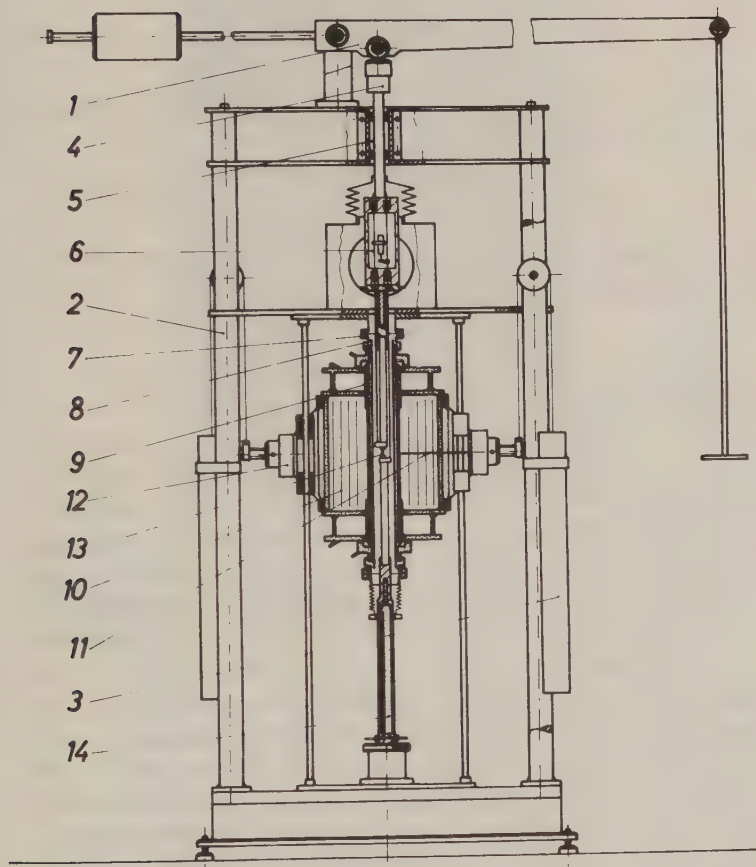


Abb. 4: Schnitt durch die Hochtemperatur-Kriechapparat

1: Hebelarm mit Lastteller, 2: Rahmen, 3: Ausgleichsgewichte für Ofen, 4: Höhenausgleichsschraube, 5: in Kugelbüchse geführter Oberstempel, 6: Längenmeßsystem, mit Ausgleichsgewichten entlastet, 7: Dichtungsflansch, 8: Al_2O_3 -Rohr, 9: Graphitheizrohr, 10: Molybdän-Strahlungsblöcke, 11: W-WRh-Regelthermoelement, 12: Stromzuführungen, 13: Probe, 14: Unterstempel.

Das direkt an der Probe 13 liegende Pt-PtRh(EL18)-Meßthermoelement ist aus Übersichtsgründen nicht eingezeichnet.

Die wahre Aktivierungsfläche A^* wird durch einen Vergleich der Kriechgeschwindigkeiten vor und sofort nach einer Lasterniedrigung direkt aus dem Schreiberprotokoll entnommen

$$bA^* = 2RT \left. \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \sigma} \right|_{S,T} \quad (15)$$

Die effektive Aktivierungsenergie des Kriechens ergibt sich aus Temperaturwechselexperimenten zu

$$Q_{\text{eff}} = -R \left. \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}_s}{\partial (1/T)} \right|_{\sigma, \epsilon} \quad (16)$$

Während des Temperaturwechsels wurden die Proben entlastet, die Temperaturdifferenz betrug 40 K.

3.2 Heißpreßapparatur

Die Methode des Heißpressens oder Drucksinterns ist ein bekanntes und bei der Herstellung dichter keramischer Produkte in Forschung und Technik auch vielfach angewendetes Herstellungsverfahren [56-59]. Da auch bei der Herstellung dichter $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$ -Polykristalle dieser Weg als einzig sinnvolle Alternative zur Verfügung steht, wurde eine Drucksinterapparatur aufgebaut, Abb. 5. Primäre Anforderungen an eine solche Apparatur sind regelbare hohe Drucke und hohe Temperaturen. Hohe regelbare Drucke konnten wie folgt erzeugt werden (Abb. 5): In einem Preßrahmen (1) wurde ein Hydraulikzylinder (2) eingebaut, mit dem maximale Kräfte von 140 kN (Druck) und 70 kN (Zug) ausgeübt werden können. Die maximalen Vorschubgeschwindigkeiten (51 cm/Min Druck, 102 cm/Min Zug) sind durch die Pumpenleistung (4) begrenzt, kleinere Geschwindigkeiten lassen sich durch regelbare Ventile einstellen. Gewünschte Drucke werden mit einem Vorspannventil eingestellt. Dies hat jedoch den Nachteil, daß bei längerer Druckkonstanz die Pumpe gegen den Öldruck arbeiten muß, was durch Zähigkeitsänderung des Öles infolge Erwärmung zu Druckschwankungen führen kann. Dies wurde dadurch vermieden, daß bei Erreichen des gewünschten Druckes ein Druckspeicher in Funktion tritt, der den Öldruck

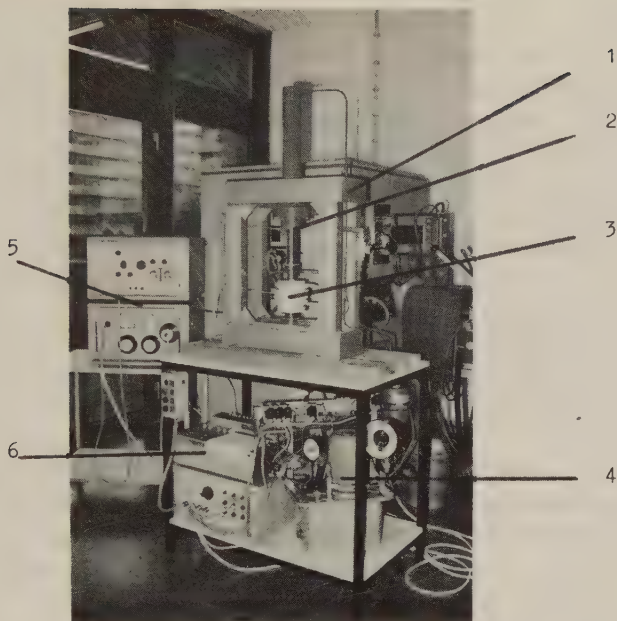


Abb. 5: Heißpreßapparatur zum Drucksintern von $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$ -Polykristallen an Luft.

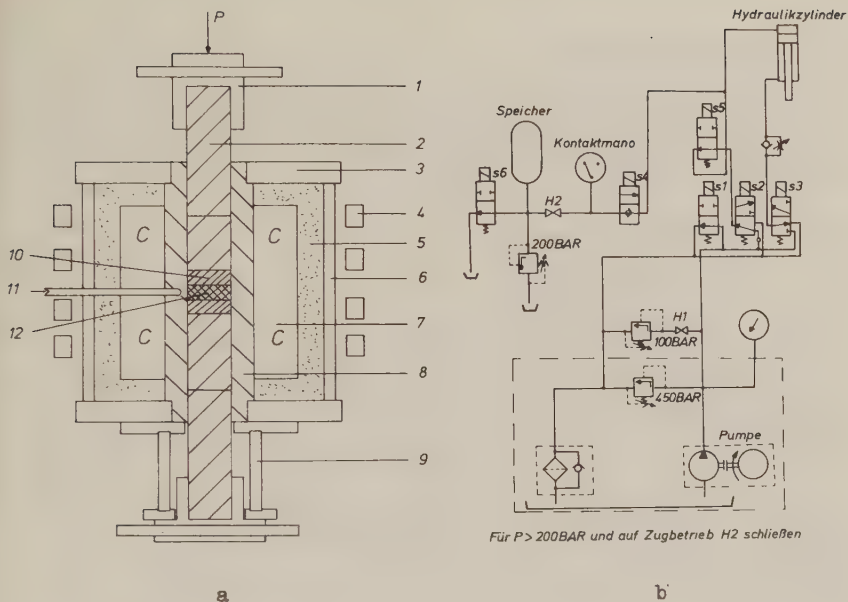
1: Preßrahmen, 2: Hydraulikzylinder, 3: Preßzelle mit Induktionsspule, 4: Pumpenaggregat, 5: Regeleinheit, 6: Schreiber

statisch aufbringt und innerhalb der Preßzeit konstant hält. Der Druck wird von einem Manometer angezeigt, die Druckänderung während der Pressung ist kleiner als 0.1 MN/m^2 . Nach Beendigung der Pressung fährt der Stempel automatisch zurück. Abb. 6b und c zeigen das hydraulische bzw. elektrische Schaltbild der Preßanlage.

Die gewünschten Temperaturen lassen sich am besten durch elektromagnetische Induktion erzeugen. Suszeptor und Preßmatrize müssen jedoch bestimmte Voraussetzungen erfüllen. So muß die mechanische Festigkeit bei hohen Temperaturen und Drucken ausreichend sein. Ferner ist inertes Verhalten gegenüber der zu pressenden Substanz in der jeweiligen Atmosphäre erwünscht. Zudem sind Suszeptor, Matrize und Stempel Ver-

schleisteile; der Preis soll deshalb nicht zu hoch, eine Bearbeitbarkeit möglich sein. Eine Lösung wurde folgend gefunden: (Abb. 6a). Als Suszeptor dient ein Graphitring. Reaktion mit Luft wird weitgehend dadurch vermieden, daß die Außenflächen mit Glaspulver bestrichen werden, welches bei hohen Temperaturen einen zähen, luftundurchlässigen Film bildet. Zusätzlich befindet sich der Suszeptor in einem Silimanitrohr, die Hohlräume sind mit Al_2O_3 -Pulver ausgefüllt. Das Pulver wirkt gleichzeitig als Wärmeisolierung und Strahlungsschild. Im Suszeptor steckt die eigentliche Preßmatrize in Form eines längsgeschlitzten Al_2O_3 -Rohres. Die in der Fassung wassergekühlten Preßstempel bestehen ebenfalls aus dichtem Al_2O_3 .

Die Preßzelle wird von einer wassergekühlten Induktionsspule umgeben, die an einen 20 kW-Mittelfrequenzgenerator der Fa. Ema angeflanscht werden kann. Die Temperaturregelung erfolgt mit einem programmierbaren PJ-Regler der Fa. Netzsch, der die Generatorausgangsleistung durch Regelung des Stromes der Generatorerregerwicklung steuert. Die Temperatur wird durch ein Pt-PtRh - Thermoelement in der Preßmatrize gemessen und mit einem Schreiber registriert. Die Temperaturkonstanz auf Versuchstemperatur beträgt + 1 K.



Für $P > 200 \text{ BAR}$ und auf Zugbetrieb H2 schließen

Abb. 6: Heiprezelle (a), Hydraulikschaltbild (b) und Elektroschaltbild (c) der HeipreApparatur.

zu a) 1: wassergekhlter Stempelaufsatz, 2: Al₂O₃-Stempel, 3: Al₂O₃-Abdeckscheibe, 4: Induktionsspule, 5: Al₂O₃-Pulverschttung, 6: Silimanitrohr, 7: Graphitsszeptor, 8: Al₂O₃-Matrize, 9: Stnder, 10: gesintertes MgO-Scheibchn, 11: Thermoelement, 12: Preling.

3.3 Probenherstellung

Ein- und Polykristalle verschiedener Fe_2O_3 -Konzentrationen, deren Kriechverhalten untersucht wurde, mußten durch spezielle Verfahren hergestellt werden.

3.3.1 Polykristalle

3.3.1.1 Pulveraufbereitung

Als Ausgangszustand für die Herstellung der Polykristalle dienten MgO - und Fe_2O_3 -Pulver der Fa. Merck. Kriterien für die Herstellung der Pulver zum Heißpressen waren a) kleine Korngröße und b), die Pulver sollten im thermodynamischen Gleichgewicht vorliegen. Die Festkörperreaktion $\text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mg Fe}_2\text{O}_4$ beeinflusst die zeitliche Einstellung des Gleichgewichtes entscheidend. Abb. 7 zeigt schematisch die Lage der Phasengleichgewichte im System MgO - Fe_2O_3 - FeO , sowie die parallel ablaufenden Reaktionen [60]. Ein wesentlicher Reaktionsschritt ist der Sauerstofftransport über die Gasphase. Die

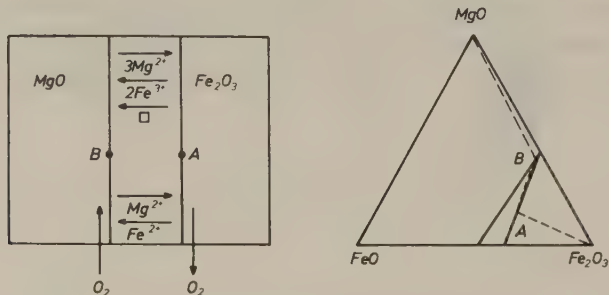


Abb. 7: Lage der Phasengleichgewichte bei der Festkörperreaktion zwischen MgO und Fe_2O_3 mit ablaufenden Diffusionsmechanismen, nach Reijnen [60].

Gleichgewichtseinstellung kann durch Schaffung neuer Grenzfläche bei B beschleunigt werden, was mit einem kombinierten Mahl- und Glühprogramm erreicht wurde. In einem Achatgefäß mit Achatkugeln wurden die Ausgangspulver mit 10, 20, 30, 40, 50, 60 und 75 Gew.-% Fe_2O_3 24 h auf einer Planetenmühle in Isopro-

pylalkohol naß gemischt. Nach einer Trocknung bei 350 K folgte die erste Reaktionsglühung mit 14 h bei 1273 K an Luft. Die Reaktionsprodukte wurden mit einer Scheibenschwingmühle in einem gehärteten Chromstahlgefäß aufgemahlen, worauf sich die nächste Glühung mit 14 h an Luft bei einer um 100 K höheren Temperatur anschloß. Darauf wieder Mahlen usw., bis nach einer Glühung 14 h bei 1573 K das durchreagierte $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$ -Produkt vorlag. Die mittlere Korngröße des Pulvers betrug $1\text{-}2\mu\text{m}$. Tabelle 1 zeigt typische Analysenwerte der Verunreinigungen. Der Fe^{2+} -Anteil war sehr gering und lag unter (an) der Nachweisgrenze durch den Mößbauereffekt [61] (vgl. Anhang). Abb. 8 zeigt ein Mößbauerspektrum *) von MgO mit 10 Gew. % Fe_2O_3 nach der Festkörperreaktion. Zu erkennen ist nur das magnetische

Tabelle 1: Typische Analysenwerte der Verunreinigungen durch Atomabsorption. Für die Ausgangspulver MgO und Fe_2O_3 gelten die Analysen der Fa. Merck. ^oDer Fluorgehalt gilt nur für Proben, die mit 2 Gew. % LiF als Sinterhilfe gepreßt wurden. Wärmebehandlung nach Pressung 20 h 1723 K Luft. Der Li-Gehalt wurde nicht bestimmt.

Element	Cr	Al	Ca	Si	F ^o
Gew.-ppm	35	< 0.1	170	< 50	600

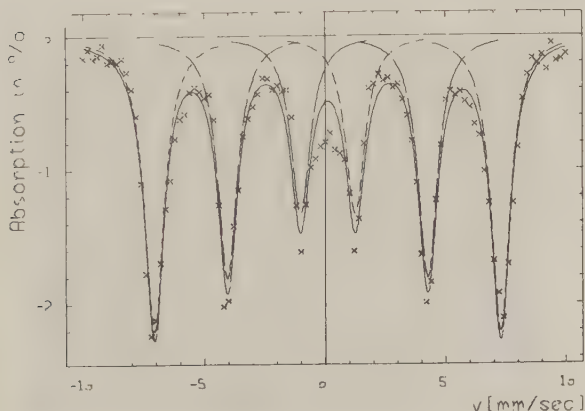


Abb. 8: Mößbauerspektrum von MgO mit 10 Gew. % Fe_2O_3 nach der Reaktionsglühung.

*) Die Mößbauermessungen wurden am Institut für Werkstoffwissenschaften der Universität Erlangen, Lehrstuhl III (Glas und Keramik), von Herrn Dr. Dannheim durchgeführt. Die Auswertung der Spektren geschah nach einem Rechnerprogramm von Herrn Dr. Tomandl.

Hyperfeinstruktursextett, das von den Ferritausscheidungen geliefert wird. Die Isomerieverschiebung durch Fe^{2+} -Ionen, die zu einer Asymetrie des Liniensextetts führt, liegt an der Nachweishgrenze.

3.3.1.2 Heißpressen

Im Normalfall wurden die Pulver mit einem organischen Bindemittel, das bei 650 K rückstandslos abdampft, plastifiziert und in der oben beschriebenen Drucksinterapparatur mit 20 MN/m^2 kalt vorgepreßt. Nach Erreichen der Preßtemperatur (1800-1870 K) bei konstanter Aufheizgeschwindigkeit von 20 K/Min wurde der Preßdruck aufgebracht ($35-40 \text{ MN/m}^2$). Die Preßzeit betrug 45 Min. Die Preßkörper hatten Zylinderform. Das Verhältnis Durchmesser zu Höhe lag bei 2.5:1. Um Reaktionen der Preßlinge mit den Al_2O_3 -Stempeln einerseits und Risse aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten zwischen MgO und Al_2O_3 andererseits zu vermeiden, wurden Platinfolie oder gesinterte MgO-Scheibchen zwischengelegt. Die Porosität der auf diese Weise hergestellten Polykristalle lag bei $3 \pm 1 \%$. Proben mit 30 und 40 Gew.% Fe_2O_3 ließen sich bei Preßtemperaturen von 1800 K nicht rißfrei herstellen. Hier mußte zu tieferen Preßtemperaturen (1720 K) ausgewichen werden, was besonders bei den 30%-igen Proben zu einer erhöhten Porosität von $10 \pm 1 \%$ führte. Auch Kornwachstumsglühungen bei 1870 K führten in diesem Konzentrationsbereich zu Rissen, weshalb die Proben nur bei Versuchstemperatur von 1723 K an Luft geglüht wurden. Die resultierenden Korngrößen lagen bei $45-50 \mu\text{m}$. Abb. 9 zeigt ein typisches Schliffbild einer heißgepreßten Probe.



Abb. 9: MgO mit 20 Gew.% Fe_2O_3 , Preßzustand, $T_p = 1870 \text{ K}$,
 $t_p = 45 \text{ Min}$, $P = 39.7 \text{ MN/m}^2$. Poren auf Korngrenzen
und im Korninneren.

Höhere Dichten lassen sich mit einem Zusatz von LiF als Sinterhilfe erzielen, dessen Wirkungsweise in der Literatur behandelt wird [62-65]. In diesem Fall liegen die Preßtemperaturen bei 1300 K , die Restporosität ist kleiner als 1% .

Abb. 10 zeigt eine mit LiF als Sinterhilfe hergestellte Probe.

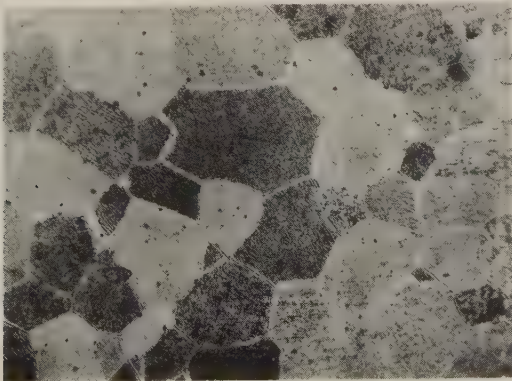


Abb. 10: MgO mit 20 Gew.% Fe_2O_3 . Heißgepreßt bei 1300 K unter
Zusatz von 2 Gew.% LiF. $t_p = 90 \text{ Min}$, $P = 50 \text{ MN/m}^2$.
10 h 1830 K Luft.

Die höhere Dichte muß jedoch mit einigen Nachteilen erkauft werden. Nach längeren Glühungen bei hohen Temperaturen zeigen mit LiF hergestellte Kristalle eine starke Korngrenzenversprödung (Abb. 11), welche im Druckversuch zum Bruch der Proben führen kann. Dieser Effekt muß auf durch LiF bedingte Korn-

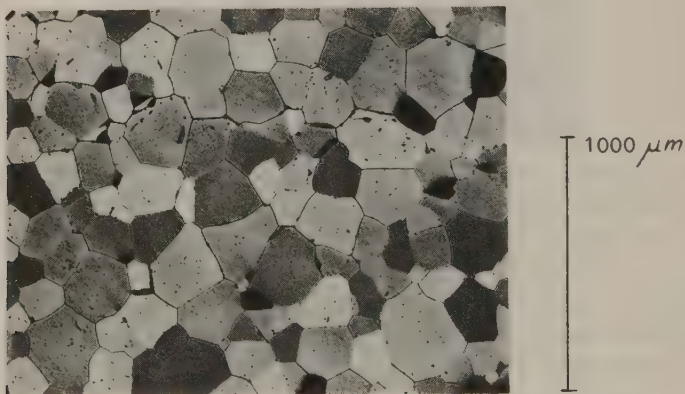


Abb. 11: MgO mit 40 Gew.% Fe_2O_3 . Heißgepreßt bei 1300 K unter Zusatz von 1.5 Gew.% LiF. $t_p = 90$ Min, $P = 50 \text{ MN/m}^2$. 234 h 1723 K.

grenzenausscheidungen zurückgeführt werden. Auch kann man nicht ausschließen, daß einwertige Li^+ -Ionen ins Kationenteilgitter des Magnesiawüstits eingebaut werden und das Fe^{3+} -Leerstellenverhältnis stören. Deshalb wurde bis auf wenige Ausnahmen bewußt auf die Herstellung mit LiF als Sinterhilfe verzichtet und eine Porosität von ca. 3 % in Kauf genommen.

3.3.2 Einkristalle

Für Kriechversuche an reinem und schwach eisenlegiertem MgO lagen Einkristalle der Reinheit 4N (99,99 % MgO) der Fa. Spicer Ltd., England, mit 0, 4300 und 8500 ppm Eisen vor. Höherlegierte Einkristalle, bis 40 Gew.% Fe_2O_3 , wurden von Hühner [66] durch Diffusionsglühung hergestellt. Die Bestimmung des Fe^{3+} -Gehaltes erfolgte magnetisch über den Volumenbruchteil des ausgeschiedenen Magnesiaferrits und über metallographische Verfahren [66]. Ausgangskristalle für den Diffusionsprozeß wurden von der Fa. Feldmühle bezogen, die Grundreinheit entsprach einer 3N-Qualität. Alle Kristalle wurden in $[001]$ -Richtung verformt.

3.3.3 Probenvorbereitung

Die heißgepreßten Tabletten wurden auf einer "Isomet"-Diamantsäge zerteilt, die quaderförmigen Proben in Schleifschablonen eingebettet und in einer Topfschleifmaschine mit Diamantschleifscheiben, Körnung $30\mu\text{m}$, auf Endmaß geschliffen. Die Druckflächen waren stets quadratisch, das Verhältnis Probenlänge zu Durchmesser betrug 1,2. Eine typische Probenlänge war 3,6 mm. Einkristalline Druckproben wurden von größeren Einkristallen abgespalten und auf $l_0/d_0 = 1,2$ geschliffen.

Um die Korngrößen zu stabilisieren wurden die Polykristalle 50 h bei 1870 K an Luft geglüht. Eine 60stündige Glühung bei Versuchstemperatur (Polykristalle 1723 K, Einkristalle 1870 K) brachte die Proben ins thermodynamische Gleichgewicht. Bei den 30- und 40 %igen Proben traten nach der Glühung bei 1870 K Risse auf. Sie wurden deshalb wie die mit LiF heißgepreßten Proben nur bei 1723 K bis zu maximal 234 h geglüht. Nach schneller Luftabkühlung wurden die Proben in die Kriechapparatur eingebaut, mit 50 K/Min aufgeheizt und vor Versuchsbeginn eine Stunde auf Versuchstemperatur gehalten. Einige Glühungen wurden an Luft bei 1793 K durchgeführt, um die Kornwachstumskinetik von Polykristallen mit 10 und 20 Gew.% Fe_2O_3 , mit und ohne LiF, zu untersuchen. Über PJ-Regler der Fa. Netzsch betriebene Silitrohröfen gestatteten bei allen Glühungen eine Temperaturkonstanz von ± 2 K.

3.4 Messung der elastischen Konstanten

Die elastischen Konstanten wurden an gesinterten polykristallinen Stäben (6x4x50 mm) bei Raumtemperatur an MgO mit 10, 20, 30, 40, 50 und 60 Gew.-% Fe_2O_3 bestimmt. Ergänzende Messungen wurden an schwach legierten Einkristallen der Größe 6x4x25 mm mit maximal 2 Gew.-% Fe_2O_3 durchgeführt. Als Meßmethode diente die Aufnahme von Resonanzeigenschwingungsspektren an einem "Elastomat" der Fa. Förster. Mit Hilfe eines Rechnerprogrammes wurden Elastizitäts- und Schubmodul aus den Resonanzeigenschwingungsspektren ermittelt [66a].

3.5 Mikroskopische Verfahren

3.5.1 Lichtoptische Verfahren

Für die Bestimmung mikroskopischer Größen wie Korngröße L_K oder Zellwandfläche pro Volumen ψ mußten keramographische Schliffbilder hergestellt werden. Zur Präparation wurden die Proben in Technovit eingebettet, naß auf Korundpapier bis zur Körnung 600 geschliffen und anschließend diamantpoliert (30, 7, 2.5, 0.25 μm). Von den bekannten Ätzmitteln für MgO liefert ein Gemisch aus 66 Vol.-% H_3PO_4 und 34 Vol.-% konz. H_2SO_4 [67], Ätzdauer 3-5 Minuten bei Raumtemperatur, die besten Ergebnisse.

Die mittleren Korngrößen wurden mit Hilfe eines Rechnerprogrammes nach dem Linienschnittverfahren von Exner bestimmt [68]. Die Bestimmung der Zellwandflächen pro Volumen erfolgte nach dem Verfahren von Smith und Gutman [69], das gemäß

$$\psi = \frac{2N}{l} \quad (17)$$

die Zellwandfläche pro Volumen liefert. Dabei ist N die Zahl der Linienschnittpunkte mit Zellgrenzen, l ist die vorgegebene Länge einer Linie beliebiger Form. Im Mittel wurden pro Meßpunkt etwa 200 Schnittpunkte gezählt. Abb. 12 zeigt durch Magnesiaferritausscheidungen dekorierte Zellwände in einem Polykristall und einem Einkristall.

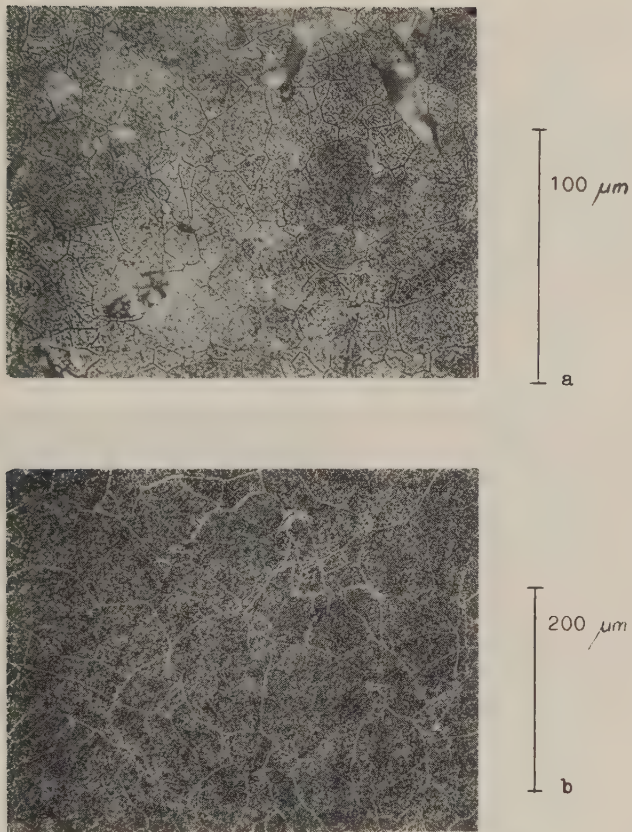


Abb. 12: Durch Magnesiaferritausscheidungen dekorierte Versetzungszellwände in polykristallinem MgO mit 10 Gew.% Fe₂O₃ (a) und einkristallinem MgO gleichen Fe₃₊-Gehaltes (b). Verformung: $\sigma_{PK} = 56.5 \text{ MN/m}^2$, $\sigma_{EK} = 19.8 \text{ MN/m}^2$, $T = 1723 \text{ K}$.

3.5.2 Elektronenoptische Verfahren

Der experimentelle Nachweis der Wechselwirkung von Versetzungen untereinander oder mit Teilchen einer zweiten Phase ist eine Domäne der Transmissionselektronenmikroskopie. Die Her-

stellung für Transmission geeigneter dünner Folien gelang mit einer Ionendünnungsapparatur [70]. Als Elektronenmikroskop stand ein Philips EM 300 zur Verfügung. Abb. 13 zeigt Durchstrahlungsaufnahmen eines verformten Polykristalles mit 10 Gew.-% Fe_2O_3 und eines verformten Einkristalles mit 25 Gew.-% Fe_2O_3 . Für die Hochtemperaturverformung typische Versetzungsanordnungen können aufgrund des Ausscheidungsverhaltens im System $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$ nicht beobachtet werden. Infolge heterogener Keimbildung und beschleunigten Partikelwachstums an Versetzungen wird die Versetzungsstruktur beim Abkühlen ins Zweiphasengebiet von den Ausscheidungen "zugedeckt". Die für den Verformungszustand typische Versetzungssubstruktur läßt sich nur durch die unterschiedliche Ausscheidungsverteilung nachweisen. Größere Ausscheidungen erhöhter Dichte an Orten ehemaliger Zellgrenzen (Pfeile in Abb. 13), begleitet von ausscheidungs-freien Säumen und eine relativ homogene Versetzungsverteilung im Zellinneren. Daß es sich bei den mit Pfeilen gekennzeichneten Strukturen um Ausscheidungen auf Zellgrenzen handelt, kann durch Kippen im Elektronenmikroskop nachgewiesen werden. Für quantitative Aussagen ist die durchstrahlte Fläche zu gering, jedoch bringt die Transmissionselektronenmikroskopie den Nachweis, daß es sich bei den in Abb. 12 gezeigten Strukturen tatsächlich um Zellgrenzen handelt.

a

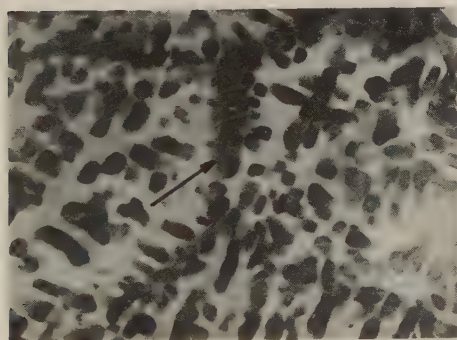


Polykristall,
10 Gew.% Fe_2O_3 ,
1723 K,
48.7 MN/m²,

beschleunigtes
Teilchenwachstum
und erhöhte Aus-
scheidungsichte
an Zellgrenzen,
begleitet von aus-
scheidungsfreien
Säumen.

5 μm

b

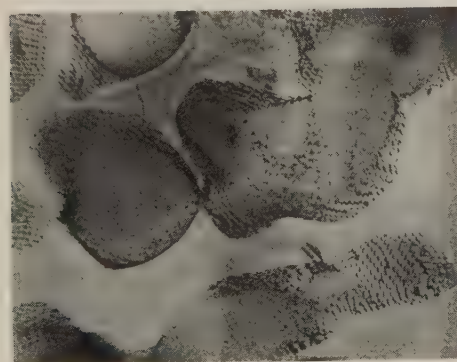


Einkristall,
25 Gew.% Fe_2O_3 ,
1870 K,
21.8 MN/m²,

erhöhte Ausschei-
dungsichte an
Zellgrenzen.

20 μm

c



Einkristall,
25 Gew.% Fe_2O_3 ,
1870 K,
21.8 MN/m²,

Strukturver-
setzungen in der
Grenzfläche Aus-
scheidung-Matrix

2 μm

Abb. 13: Durchstrahlungsaufnahmen verformter
Magnesiawüstit-Mischkristalle

4. Ergebnisse

4.1 Kornwachstum

Die Kornwachstumskinetik wurde an 10 und 20 %igem MgO, mit und ohne LiF-Zusatz heißgepreßt, bei 1793 K untersucht. Die mittlere Korngröße $\bar{L}_K$ steigt mit der Glühzeit an, Abb. 14. Eine Auftragung $(\bar{L}_K(t)^3 - \bar{L}_K(0)^3)^{1/3}$ gegen $t^{1/3}$ liefert für die

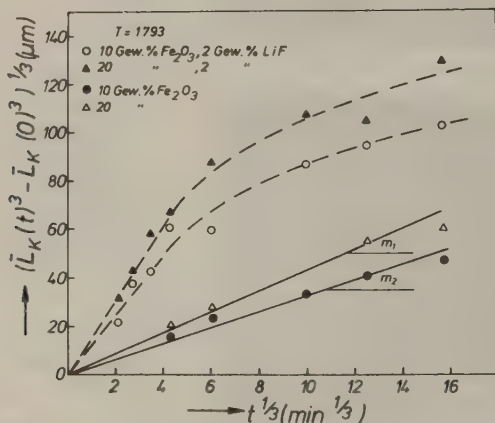


Abb. 14: Die mittlere Korngröße als Funktion der Glühzeit bei 1793 K für MgO mit 10 und 20 Gew.-% Fe_2O_3 , mit und ohne LiF-Zusatz heißgepreßt.

nicht mit LiF heißgepreßten Proben Nullpunktsgerechten. $\bar{L}_K(0)$ bezeichnet die Korngröße nach dem Heißpressen. Die Wachstumsgeschwindigkeit nimmt mit dem Fe_2O_3 -Gehalt zu. Die mit LiF heißgepreßten Proben zeigen eine veränderte Wachstumskinetik. Nach kurzen Auslagerungszeiten steigt die Korngröße schnell an, während nach längeren Auslagerungszeiten das Kornwachstum mit dem der reinen MgO- Fe_2O_3 -Kristalle zu vergleichen ist.

Kriechgeschwindigkeit aufgetragen, die bei $\epsilon = 0.4$ gemessen wurde. Die Spannung ist für jeden Kurvenzugkonstant. Im Mischkristallgebiet steigt $\dot{\epsilon}_s$ nahezu exponentiell an. Zwischen 10 und 40 Gew.% Fe_2O_3 nimmt $\dot{\epsilon}_s$ bei konstanter Spannung um etwa 2 Größenordnungen zu. Die Mischkristallerweichung in Abhängigkeit von der Fehlordnung im Kationenteilgitter ist also wesentlich stärker ausgeprägt als die Mischkristallerweichung, die an FeO [5] und CoO [6, 7] beobachtet wurde.

Mit LiF heißgepreßte Polykristalle zeigen ein ähnliches Verhalten (Abb. 16), die Zunahme von $\dot{\epsilon}_s$ mit der Eisenkonzentration ist jedoch schwächer ausgeprägt. Abweichungen von den Kriechgeschwindigkeiten der ohne LiF heißgepreßten Polykristalle zeigen sich besonders bei hohen Fe_2O_3 -Gehalten. Die

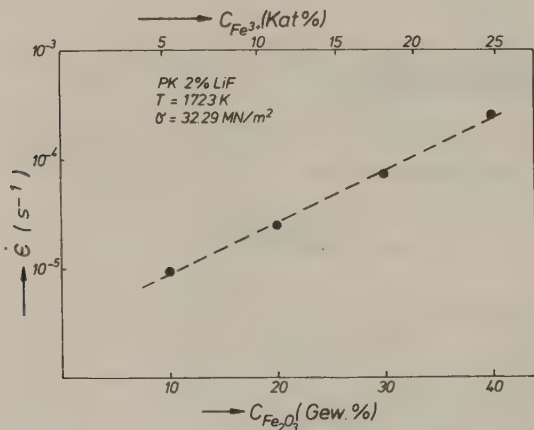


Abb. 16: Die stationäre Kriechgeschwindigkeit von Magnesia-wüstit-Polykristallen als Funktion der Eisenkonzentration. Die Polykristalle sind mit 2 Gew.% LiF als Sinterhilfe heißgepreßt.

Ursache für dieses Verhalten liegt in der unterschiedlichen Porosität und Korngröße begründet. Die Porosität der mit LiF hergestellten Proben war $< 1 \%$, die Korngröße $> 120 \mu\text{m}$. Die ohne LiF hergestellten Proben mit 30 und 40 Gew.% Fe_2O_3 hatten dagegen eine erhöhte Porosität von 5 (40 Gew.% Fe_2O_3) bis 10 %

(30 Gew. % Fe_2O_3) und mittlere Korngrößen von $40\text{-}50\mu\text{m}$. In diesem Konzentrations- und Korngrößenbereich gilt $L_{SK} \gg L_K$, und es ist mit einem Beitrag des Korngrenzgleitens an der Gesamtverformung zu rechnen. Eine Kornformanalyse an einer Probe mit 30 Gew. % Fe_2O_3 und einem mittleren Korndurchmesser von $41\mu\text{m}$ ergab einen Anteil des Korngrenzgleitens von $f_g = \frac{\epsilon_g}{\epsilon_g + \epsilon_K} = 0.6 \pm 0.1$.

4.2.1.2 Spannungsabhängigkeit der stationären Kriechgeschwindigkeit

Im gesamten Spannungs- und Konzentrationsintervall läßt sich die Spannungsabhängigkeit von $\dot{\epsilon}_S$ durch ein Potenzgesetz (Gl. (1)) beschreiben. Der Spannungsexponent liegt zwischen 4.5 (40 Gew. % Fe_2O_3) und 4.8 (10, 20, 30 Gew. % Fe_2O_3). Abb. 17 zeigt die stationäre Verformungsgeschwindigkeit bei $\epsilon = 0.4$ als Funktion der anliegenden Spannung. Spannungswechsel nach Gl. (14) führen auf den gleichen Exponenten mit einer Abweichung von ± 0.2 . Die Spannungsabhängigkeit von $\dot{\epsilon}_S$ der mit LiF hergestellten Polykristalle wurde nur bei einer

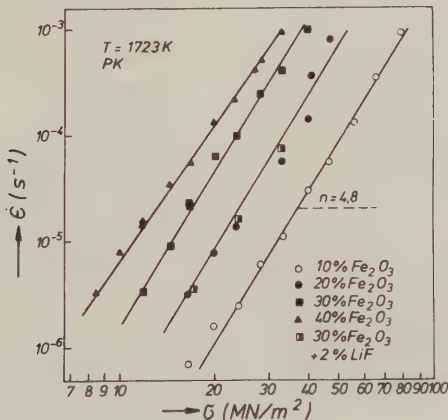


Abb. 17: Die stationäre Verformungsgeschwindigkeit von Magnesiawüstit-Polykristallen in Abhängigkeit von der anliegenden Spannung.

Konzentration von 30 Gew.-% Fe_2O_3 untersucht. Abb. 17 zeigt, daß sich die Spannungsabhängigkeit von $\dot{\epsilon}_S$, abgesehen vom Absolutbetrag der Kriechgeschwindigkeit, gut in die Gesetzmäßigkeit der reinen $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$ -Mischkristalle einordnet.

4.2.1.3 Die Zellwandfläche pro Volumen in Abhängigkeit von Spannung und Eisenkonzentration

Die Bestimmung der Versetzungsdichte in stark eisenhaltigem MgO ist wegen der in 3.5.2 erwähnten Gründe nicht möglich. Hingegen läßt sich die Zellwandfläche pro Volumen ψ bestimmen, die in MgO nach Gl. (4) in direktem funktionalem Zusammenhang mit der Wurzel aus der Versetzungsdichte im Zellinneren steht [9] und über Gl. (3) mit der inneren Spannung verknüpft ist. ψ kann also zum einen als Maß für die Versetzungsdichte, zum anderen als Maß für die innere Spannung σ_i dienen. Abb. 18 zeigt die Zellwandfläche pro Volumen als Funktion der Spannung für verschiedene Eisengehalte. In der doppeltlogarithmischen Auftragung ergeben sich Geraden der Steigung $m = 0.7$, was auf einen mit steigender Spannung abnehmenden Anteil der inneren Spannung hinweist.

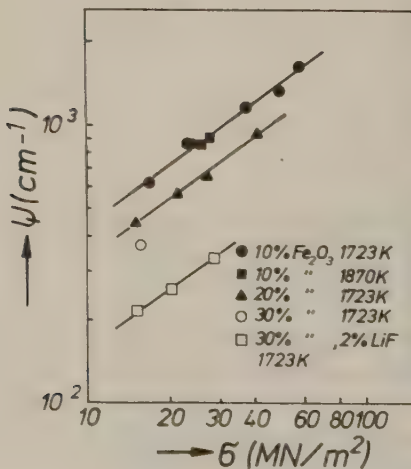


Abb. 18:

Zellwandfläche pro Volumen in Magnesia-wüstit als Funktion der Spannung.

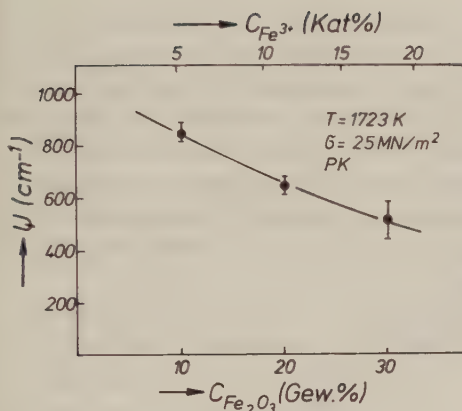


Abb. 19:

Zellwandfläche pro Volumen in Magnesiawüstit als Funktion der Eisenkonzentration.

Die Abhängigkeit der Zellwandfläche pro Volumen von der Eisenkonzentration folgt aus Abb. 18 und ist in Abb. 19 dargestellt. ψ nimmt mit der Eisenkonzentration deutlich ab. Die Konzentrationsabhängigkeit konnte nur an einer Probe mit 30 Gew.% Fe_2O_3 gemessen werden, die 234 h bei 1723 K geglüht wurde und eine mittlere Korngröße von $80\mu m$ hatte. Im Normalfall war die Ausgangskorngröße der 30- und 40 %igen Proben kleiner als die zu erwartende Subkorngröße (vgl. 3.3.1.2). Die mit LiF hergestellten 30 %igen Proben zeigen die gleiche Spannungsabhängigkeit der Zellwandfläche pro Volumen, Abb. 18, jedoch sind die ψ -Werte zu kleineren Beträgen hin verschoben. Die Ausgangskorngröße dieser Kristalle liegt bei $140\mu m$.

4.2.1.4 Einfluß der Eisenkonzentration auf die wahre Aktivierungsfläche und die effektive Spannung

Aus der oben beschriebenen starken Abnahme von ψ mit der Eisenkonzentration und dem funktionalen Zusammenhang mit σ_i (Gl. (3), (4)) kann auf eine starke Abnahme der inneren Spannung mit der Eisenkonzentration geschlossen werden. Für den experimentellen Nachweis dieser Folgerung ist es wünschenswert, σ_i oder σ_{eff} direkt zu messen. Methoden wie dip-test [71] oder Spannungsrelaxation [72] sind jedoch aus technischen

Gründen stark fehlerbehaftet, weshalb auf ein indirektes Verfahren zurückgegriffen wurde. Durch Vergleich der Kriechgeschwindigkeiten vor und sofort nach Lasterniedrigung läßt sich nach Gl.(15) die wahre Aktivierungsfläche A^* bestimmen und aus einer Auftragung $\lg(\dot{\epsilon}/\dot{\epsilon}_0)$ gegen σ/σ_0 die effektive Spannung abschätzen, Abb. 20. Die dargestellten Ergebnisse resultieren aus Proben, die mit LiF heißgepreßt wurden. Kontrollversuche an ohne LiF-Zusatz hergestellten Proben mit 10 Gew.% Fe_2O_3 führten zu den gleichen Ergebnissen.

Aus der einheitlichen Steigung der Geraden in Abb. 20 wird A^* bei einer Spannung von $41 \pm 1 \text{ MN/m}^2$ als unabhängig von der Eisenkonzentration zu $310 \pm 15 \text{ b}^2$ bestimmt. A^* ist in diesem Spannungsbereich eine Funktion der Spannung. An 10 %igem MgO wird bei 58 MN/m^2 eine wahre Aktivierungsfläche von $250 \pm 20 \text{ b}^2$ gemessen. Aus der Unabhängigkeit von der Fe^{3+} -Konzentration muß an dieser Stelle geschlossen werden, daß Fe^{3+} -Ionen die thermisch aktivierte Versetzungsbewegung nicht bestimmen. Wären Fe^{3+} -Ionen thermisch zu überwindende Hindernisse, müßte A^* mit der Eisenkonzentration abfallen. Die Eisenionen verhalten sich in bezug auf die Versetzungsbewegung jedoch athermisch und lassen sich daher einer inneren Spannung zuordnen. Aus dem Abweichen von der Linearität in Abb. 20 ist ersichtlich,

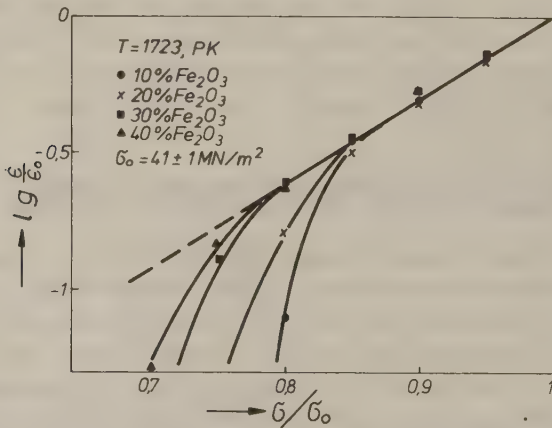


Abb. 20: Spannungsabhängigkeit der Verformungsgeschwindigkeit nach Lasterniedrigung. Der Index 0 bezeichnet die Größen direkt vor dem Wechsel.

daß $\bar{\sigma}_{\text{eff}}$ mit der Eisenkonzentration zunimmt. Und zwar steigt $\bar{\sigma}_{\text{eff}}$ für $\bar{\sigma}_0 = 41 \pm 1 \text{ MN/m}^2$ von $\bar{\sigma}_{\text{eff}} \approx 0.15\bar{\sigma}_0$ (10 Gew. % Fe_2O_3) auf $\bar{\sigma}_{\text{eff}} \approx 0.22\bar{\sigma}_0$ (40 Gew. % Fe_2O_3) an. Ein weiteres Ergebnis, welches sich aus der Linearität der in Abb. 20 dargestellten Auftragung ergibt, ist, daß die durch thermische Aktivierung bestimmte Versetzungsgeschwindigkeit gut mit einem Exponentialgesetz dargestellt werden kann. Mit 4.2.1.2 ergibt sich für konstanten Fe_2O_3 -Gehalt

$$\dot{\epsilon}_s \sim \left(\frac{\bar{\sigma}}{G}\right)^n \exp\left(-\frac{Q_0 - bA^* \frac{\bar{\sigma}_{\text{eff}}}{2}}{RT}\right). \quad (18)$$

4.2.1.5 Temperaturabhängigkeit der stationären Kriechgeschwindigkeit

Die wahre Aktivierungsenergie des Kriechens Q_0 ist die Größe, welche die Temperaturabhängigkeit der stationären Kriechgeschwindigkeit weitgehend bestimmt. Aus Temperaturwechseln wird die nach Gl. (16) definierte effektive Aktivierungsenergie Q_{eff} bestimmt. Sie ist innerhalb der Meßgenauigkeit konstant und beträgt für alle Eisenkonzentrationen und Spannungen $353 \pm 25 \text{ kJ/Mol}$. Es ist aber zu berücksichtigen, daß Q_{eff} noch um Beiträge korrigiert werden muß, die aus der Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit des Schubmoduls einerseits, sowie aus der wahren Aktivierungsfläche und der inneren Spannung und deren Temperaturabhängigkeit andererseits resultieren. Die wahre Aktivierungsenergie Q_0 stellt sich durch Differentiation von Gl. (18) nach der Temperatur wie folgt dar:

$$Q_0 = Q_{\text{eff}} + nRT^2 \frac{1}{G} \frac{dG}{dT} + bA^* \frac{\bar{\sigma}_{\text{eff}}}{2} - \frac{T}{2} \frac{d(bA^* \bar{\sigma}_{\text{eff}})}{dT} \quad (19)$$

Die für die Korrektur nach Gl. (19) erforderlichen Schubmoduln in Abhängigkeit von der Temperatur und der Eisenkonzentration werden im folgenden behandelt.

4.2.1.5.1 Konzentrationsabhängigkeit der elastischen Konstanten

Um die Schubmodulkorrektur durchführen zu können, muß erst der Einfluß von Fe^{3+} -Ionen und Leerstellen auf die elastischen Konstanten des MgO -Mischkristalls bekannt sein. Abb. 21 zeigt die korrigierten Elastizitäts- und Schubmoduln bei RT in Abhängigkeit von der Porosität. Der theoretische Porositätseinfluß nach Coble und Kingery [73] sowie Mackenzie [74] wird durch die ausgezogenen Kurven angegeben. Der Einfluß der zweiten Phase wurde nach Paul [75] durch folgende lineare Interpolation berücksichtigt: $E \leq f_v E_{\text{MgO}} + (1-f_v) E_{\text{MgFe}_2\text{O}_4}$.

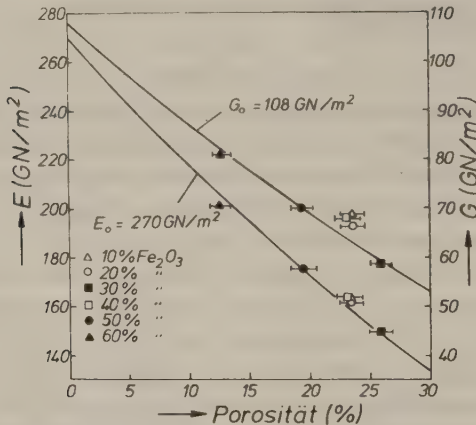


Abb. 21: Korrigierte Werte für Elastizitäts- und Schubmodul als Funktion der Porosität bei Raumtemperatur. Die durchgezogenen Kurven kennzeichnen den theoretischen Porositätseinfluß [73, 74] .

Die Meßpunkte zeigen, daß sich die elastischen Konstanten der MgO -Mischkristalle nach Berücksichtigung des Einflusses der zweiten Phase gut durch die des reinen MgO beschreiben lassen. Dieses Ergebnis wird auch erwartet, wenn man die äußerst geringe Löslichkeit von Fe^{3+} in MgO bei Raumtemperatur in Betracht zieht. Die beste Übereinstimmung mit den theoretischen Kurven ergibt sich für $E_0 = 270 \text{ GN/M}^2$ und $G_0 = 108 \text{ MN/m}^2$. ergänzende Messungen an schwach legierten einkristallinen Proben stützen die obigen Ergebnisse.

4.2.1.5.2 Temperaturabhängigkeit des Schubmoduls

Bei zu vernachlässigender Fe^{3+} -Löslichkeit ist nach den Ergebnissen bei Raumtemperatur keine Änderung des Schubmoduls im Mischkristall zu erwarten. Im System $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$ kann dies bis zu einer Temperatur von 1073 K angenommen werden. Mit weiter steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit von Fe^{3+} im Magnesiawüstit entsprechend der Löslichkeitslinie zu, gleichzeitig nimmt die Schmelztemperatur stark ab. Der Einfluß beider Effekte ist in Abb. 22 dargestellt, die den Schubmodul des Mischkristalls in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen Eisenkonzentrationen zeigt. Die durchgezogene Kurve gilt für den Schubmodul des reinen MgO und ist der Literatur entnommen [76]. Die gestrichelten Kurven stellen extrapolierte Werte dar, wobei für die Konstruktion jedes Kurvenzuges zwei Stützpunkte zur Verfügung standen:

- 1) Bis zu einer Temperatur von 1073 K ist die Löslichkeit von Fe^{3+} -Ionen in MgO zu vernachlässigen, es gilt demnach $G_{\text{MgO-MK}} = G_{\text{MgO}}$.
- 2) Am Schmelzpunkt, $T = T_m$, wurde $G_{\text{MgO-MK}} = 0$ angenommen.

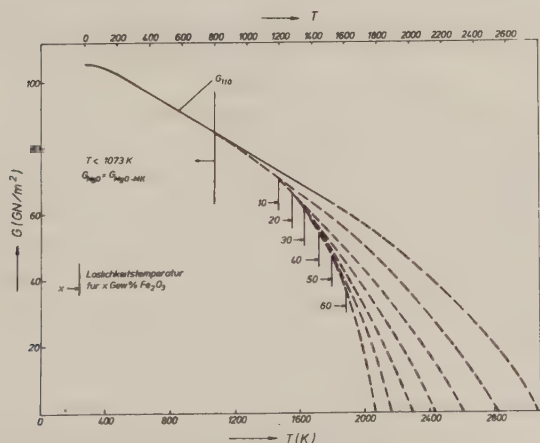


Abb. 22: Extrapolierte Werte des Schubmoduls von Magnesiawüstit in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Eisenkonzentrationen.

Die Konstruktion der Kurvenzüge ergibt sich aus der Lage der Löslichkeitslinie Magnesiawüstit-Magnesiaferrit im System $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$, Abb. 1. Mit steigender Temperatur und Konzentration weichen die $G(T)$ -Kurven des Mischkristalls zunehmend von der des reinen MgO ab. Bei konstanter Temperatur fällt der Schubmodul mit der Mischkristallkonzentration, während die Temperaturabhängigkeit dG/dT zunimmt. Dieses gegenläufige Verhalten macht eine aus Abb. 22 abgeleitete Schubmodulkorrektur $nRT^2 \frac{1}{G}$ dG/dT relativ unempfindlich gegen Änderungen der extrapolierten $G(T)$ -Kurven. Bei stetig monotonem Kurvenverlauf kann eine Unsicherheit der Korrektur von ± 10 kJ/Mol angenommen werden.

Abb. 23 zeigt die wahre Aktivierungsenergie des Kriechens nach Gl. (19) in Abhängigkeit von der Eisenkonzentration. Für die Schubmodulkorrektur wurde das gemessene n eingesetzt (vgl. Diskussion). Die Korrekturwerte liegen zwischen 77 (10 Gew.% Fe_2O_3) und 145 kJ/Mol (40 Gew.% Fe_2O_3). Im Vergleich dazu liegen die Korrekturwerte vom Term $W(\sigma) = bA \cdot \sigma_{\text{eff}}/2$ zwischen 15 und 22 kJ/Mol, sind also wesentlich kleiner. Eine Korrektur durch den dritten Term, der die Temperaturabhängigkeit der wahren Aktivierungsfläche und effektiven Spannung berücksichtigt, konnte nicht durchgeführt werden (vgl. Diskussion).

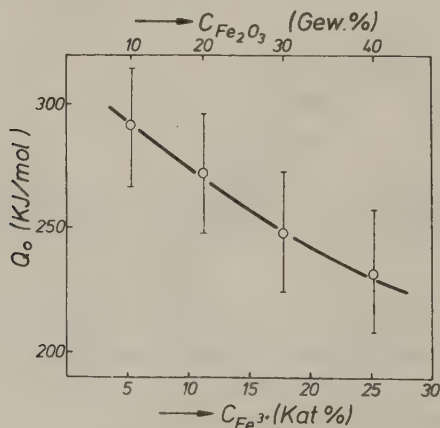


Abb. 23: Aktivierungsenergie des Kriechens nach Schubmodulkorrektur und Korrektur des Terms $W(\sigma) = bA \cdot \sigma_{\text{eff}}/2$ bei 1723 K als Funktion der Eisenkonzentration.

4.2.2 Verformungsverhalten im Zweiphasengebiet

Das Verformungsverhalten im Zweiphasengebiet wird durch Anteil und Verteilung der zweiten Phase bestimmt. Bei fester Konzentration ist der Anteil der zweiten Phase eine Funktion der Temperatur, Abb. 1. Entsprechend liefern T-Wechsel eine irrelevante Größe für die Aktivierungsenergie, da nach Gl. (16) Kriechgeschwindigkeiten miteinander verglichen werden, die aus unterschiedlichen Gefügezuständen resultieren. Auch wird keine Zellstrukturbildung beobachtet. Das Schwergewicht der Untersuchungen lag deshalb in der Beeinflussung des Verformungsverhaltens durch unterschiedliche Gefügezustände bei fester Konzentration und Temperatur.

Abb. 15 zeigte die stationäre Verformungsgeschwindigkeit bei konstanter Last und Temperatur über dem gesamten untersuchten Legierungsbereich von 10 - 60 Gew.-% Fe_2O_3 . Mit Überschreiten der Phasengrenze kann die Matrix keine Fe^{3+} -Ionen mehr lösen, die Kriechgeschwindigkeit nimmt infolge Teilchenhärtung ab. Der Volumenbruchteil der zweiten Phase beträgt $f_v = 0.21$ für das 50 %ige und $f_v = 0.47$ für das 60 %ige Material.

4.2.2.1 Spannungsabhängigkeit der stationären Kriechgeschwindigkeit

Unter bestimmten Voraussetzungen verhält sich zweiphasiges MgO im Prinzip ähnlich wie einphasiges MgO: nämlich für den Fall, daß Magnesiaferrit als zweite Phase innerhalb der Körner vorliegt. Dies wird erreicht durch eine Kornwachstumsglühung im Einphasengebiet und einer nachfolgenden Auslagerung im Zweiphasengebiet. Abb. 24 zeigt ein solches Gefüge vor und nach der Verformung sowie die Spannungsabhängigkeit der stationären Verformungsgeschwindigkeit. Wie beim einphasigen Material, so läßt sich auch hier die Kriechgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Spannung durch einen Potenzansatz mit $n = 4.5$ beschreiben, jedoch streuen die Meßwerte stärker.

Ein im Vergleich zu Abb. 24a vollkommen unterschiedliches Gefüge wird durch Heißpressen im Zweiphasengebiet bei 1723 K her-

gestellt. Abb. 25a. Die Korngröße beträgt $L_K \leq 10 \mu m$. Charakteristisch für diesen Probenzustand ist die Tatsache, daß die Phasengrenzen Magnesiawüstit-Magnesiaferrit mit den Korngrenzen zusammenfallen. Abb. 25b zeigt die Kriechkurven dieses Gefüges für drei unterschiedliche Spannungen. Nach einem Abfall der Kriechgeschwindigkeit, bedingt durch Einspanneffekte, nimmt $\dot{\epsilon}$ verformungsinduziert zu. Dieser Effekt steigt mit der Spannung. Nach etwa 30 % Verformung wird die Kriechgeschwindigkeit stationär. Abb. 26 zeigt die stationäre Kriechgeschwindigkeit als Funktion der Spannung. Im Vergleich der Spannungsabhängigkeit des Gefüges in Abb. 24a ergeben sich prägnante Unterschiede. Bei kleinen Spannungen wird ein Spannungsexponent von $n = 2$ gemessen, der mit wachsender Spannung in $n = 3$ übergeht. Die Parallelverschiebung der Meßpunkte für $n = 3$ in Abb. 26 erhellt aus Abb. 25b. Die Spannungsabhängigkeit bei höheren Spannungen ergibt zwar $n = 3$, jedoch wird $\dot{\epsilon}$ infolge der verformungsinduzierten Erweichung zu Beginn der Verformungskurve zu höheren Kriechgeschwindigkeiten hin verschoben.

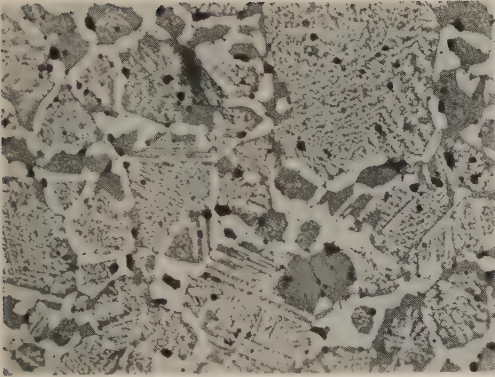


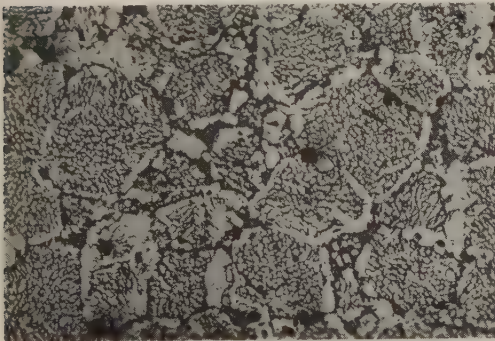
Abb. 24:

- a) MgO-60 Gew.% Fe_2O_3
Wärmebehandlung:
50 h 1870 K +
60 h 1723 K Luft.

unverformt

weiß = Magnesia-
ferrit,
grau = Magnesia-
wüstit

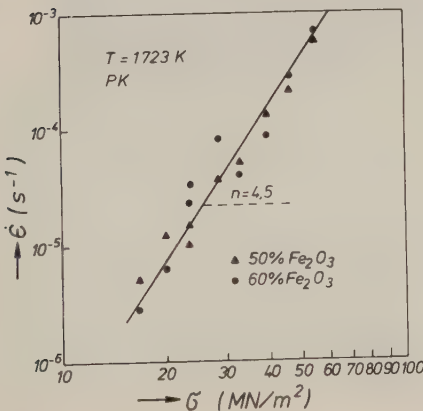
200 μm



- b) MgO-60 Gew.% Fe_2O_3
Wärmebehandlung:
50 h 1870 K +
60 h 1723 K Luft.

verformt bei 1723 K,
 $\sigma_0 = 67,87 \text{ MN/m}^2$

200 μm



- c) Spannungsabhängig-
keit der stationä-
ren Verformungsge-
schwindigkeit im
Zweiphasengebiet.
Zweite Phase be-
vorzugt im Korn-
inneren.

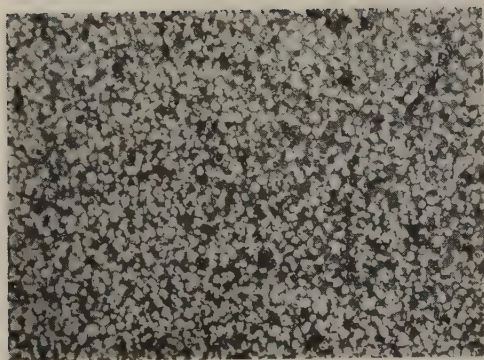
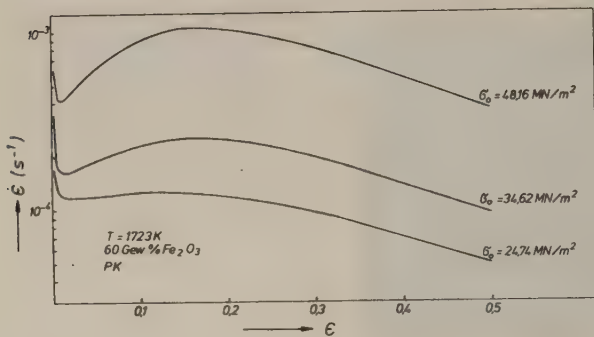


Abb. 25:

a) MgO-60 Gew. %
Fe₂O₃
Preßzustand

200 μm



b) Verformungs-
kurven des
heißgepreßten
Zustandes in
Abhängigkeit
von der anlie-
genden Spannung.

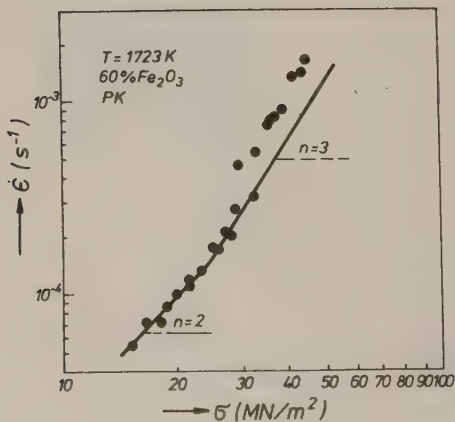


Abb. 26:

Spannungsabhängigkeit
der stationären Kriech-
geschwindigkeit des heiß-
gepreßten Zustandes
60 %iger Proben.

4.2.2.2 Korngrößenabhängigkeit der stationären Kriechgeschwindigkeit

Die obigen Ergebnisse an zweiphasigem polykristallinen MgO weisen klar darauf hin, daß in diesem Falle das Verformungsverhalten nicht mit einem einheitlichen Kriechmechanismus zu beschreiben ist. Eine Abhängigkeit der Verformungsgeschwindigkeit und des Verformungsmechanismus von der Korn- bzw. Phasengröße kann direkt abgeleitet werden. In 4.2.2.1 wurde die Spannungsabhängigkeit für zwei Extremfälle des Gefügestandes von MgO mit 60 Gew.% Fe_2O_3 untersucht. Natürlich können auch Gefüge erzeugt werden, die zwischen diesen Extremfällen liegen. Abb. 27 zeigt einen solchen Gefügestand, der durch eine Stabilisierungsglühung im Zweiphasengebiet nach dem Heißpressen erzeugt wurde. Die Korngröße beträgt etwa $29\text{ }\mu\text{m}$.

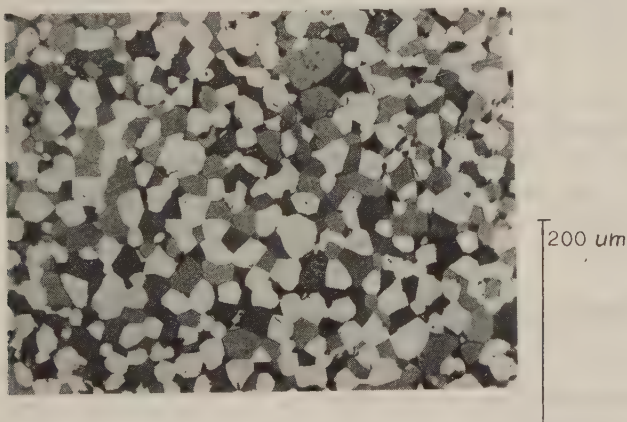


Abb. 27: MgO-60 Gew.% Fe_2O_3 , 60 h 1723 K, unverformt

Die Korngrenzen sind in der überwiegenden Anzahl mit den Phasengrenzen identisch.

In einer kombinierten Darstellung zeigt Abb. 28 den Einfluß der Korn- oder Phasengröße bei konstanter Spannung und Temperatur auf die Form der Kriechkurve, die stationäre Kriechgeschwindigkeit und den Spannungsexponenten n . Sowohl die

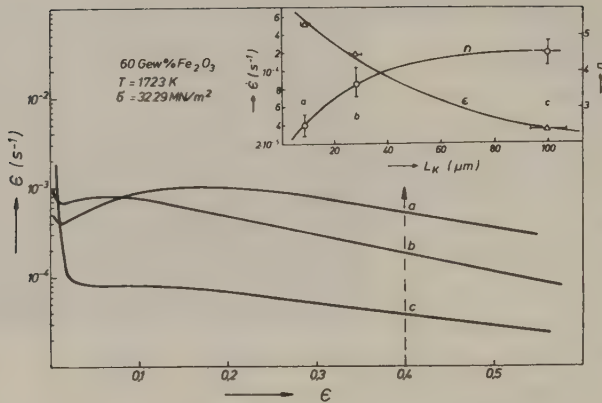


Abb. 28: Einfluß der Korn- bzw. Phasengröße von MgO-60 Gew.% Fe_2O_3 auf die Form der Kriechkurve, die stationäre Verformungsgeschwindigkeit und den Spannungsexponenten n .

stationäre Kriechgeschwindigkeit als auch der Effekt der verformungsinduzierten Erweichung nehmen mit fallender Korngröße zu. Gleichzeitig fällt der Spannungsexponent von $n = 4.5$ auf $n = 2$ bis 3 , was auf eine Änderung des Verformungsmechanismus schließen läßt.

4.3 Verformungsverhalten der Einkristalle

Die Kriechkurven von Magnesiawüstit-Einkristallen unterscheiden sich von denen der Polykristalle. In Abb. 29 sind zwei typische Kriechkurven je einer ein- und polykristallinen Probe gleicher Fe_2O_3 -Konzentration nebeneinander dargestellt. Einkristalle sind "weicher" als Polykristalle, zeigen also bei gleicher Spannung eine höhere Verformungsgeschwindigkeit. Überraschend ist die unterschiedliche Form der Kriechkurven, wobei beim Einkristall verschiedene Maxima und Minima auffallen.

An je einem 4N-MgO-Einkristall und einem mit 10 Gew.% Fe_2O_3 wurde die wahre Aktivierungsfläche bestimmt. Bei gleicher Spannung wird die gleiche Aktivierungsfläche wie bei Polykristallen gemessen (vgl. 4.2.1.4).

An Einkristallen mit 10% Fe_2O_3 wurde durch T-Wechsel die effektive Aktivierungsenergie des Kriechens bei 1723 K bestimmt. Es wurde keine einheitliche Aktivierungsenergie gefunden. Die Q_{eff} -Werte schwanken zwischen 100 und 490 kJ/Mol. Der Spannungsexponent aus Lastwechseln beträgt $n = 4.5$.

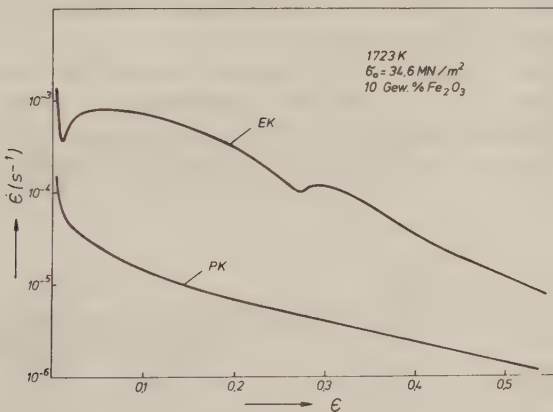


Abb. 29: Kriechkurven von Magnesiawüstit-Einkristallen (EK) und Polykristallen (PK) mit 10 Gew.% Fe_2O_3 .

4.3.1 Konzentrationsabhängigkeit der stationären Kriechgeschwindigkeit

Die Abhängigkeit der stationären Kriechgeschwindigkeit von der Fe^{3+} -Konzentration im Mischkristall bei 1870 K zeigt Abb. 30a. Die makroskopische Mischkristallerweichung bei höheren Eisengehalten (> 5 Gew.% Fe_2O_3) ist der bei Polykristallen beobachteten, Abb. 15, vergleichbar. Bei kleinen Eisengehalten (bis ca. 1 Gew.% Fe_2O_3) wird eine wesentlich stärkere Abhängigkeit

der Kriechgeschwindigkeit von der Eisenkonzentration beobachtet. In diesem Bereich ändert sich auch das Aussehen der Kriechkurven vom bekannten Bild des reinen Einkristalls [9] in der in Abb. 30b gezeigten Weise. Bei sehr kleinen Eisengehalten (4300 ppm Fe) wird zu Beginn der Verformungskurven eine geringere Verfestigung als bei reinen Einkristallen beobachtet, die stationäre Verformungsgeschwindigkeit liegt deutlich über der des undotierten Kristalls. Bei kleinen und mittleren Fe^{3+} -Konzentrationen zeigen die Proben mit einsetzender Verformung sogar eine Entfestigung. Die Kriechgeschwindigkeit läuft durch ein Maximum und nimmt wieder ab. Bevor jedoch stationäre Werte erreicht werden, durchläuft $\dot{\epsilon}$ ein relatives Minimum und ein zweites relatives Maximum (8500 ppm Fe). Einkristalle mit hohen Fe^{3+} -Konzentrationen zeigen ebenfalls eine Entfestigung mit einsetzender Verformung. Weitere Oszillationen der Kriechgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Verformungsgrad werden jedoch nicht erhalten, Abb. 30c.

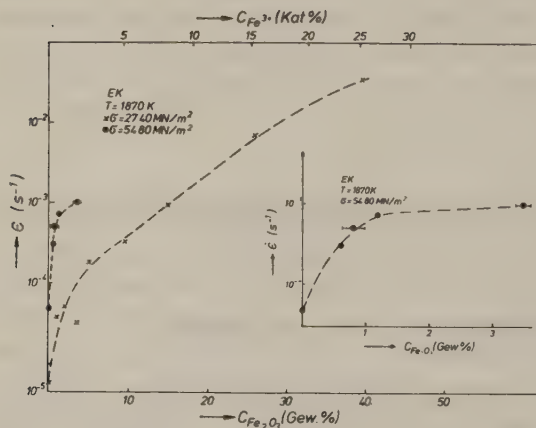


Abb. 30:

a) stationäre Kriechgeschwindigkeit als Funktion der Eisenkonzentration von einkristallinem MgO bei 1870 K

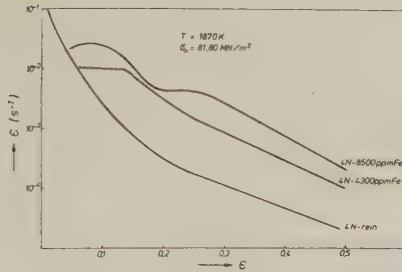
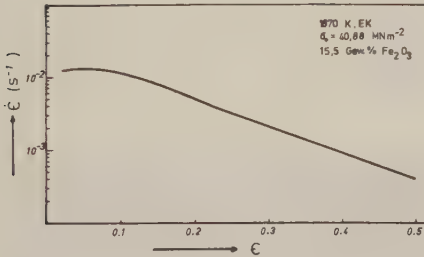


Abb. 30:

b) Änderung der Kriechkurvenform in ein-kristallinem MgO mit der Eisenkonzentration.



c) Kriechkurve von ein-kristallinem MgO bei hoher Eisenkonzentration.

4.3.2 Spannungsabhängigkeit der stationären Kriechgeschwindigkeit

Die Spannungsabhängigkeit von $\dot{\epsilon}$ bei 1870 K wurde an 4N-MgO mit 8500 ppm Fe untersucht. In Abb. 31 sind die Verformungskurven einiger Kristalle dargestellt. Die Gestalt der Kurven, insbesondere nach Lastwechseln läßt es zweifelhaft erscheinen, ob hier von stationärer Verformung gesprochen werden kann. Pauschal kann über die Spannungsabhängigkeit der Verformungsgeschwindigkeit folgendes ausgesagt werden: Mit steigendem Verformungsgrad und abnehmender Spannung steigt die Spannungsabhängigkeit entgegen der Erwartung. Die n' -Werte aus der Steigung der Kriechkurven wachsen von $n' = 13 \pm 1$ (50 MN/m^2) auf $n' = 25 \pm 2$ (23 MN/m^2) an. Spannungsexponenten aus Lastwechseln nach Gl. (14) sind fehlerbehaftet und schwanken zwischen 6 und 8. Ein Trend mit der Spannung ist nicht festzustellen.

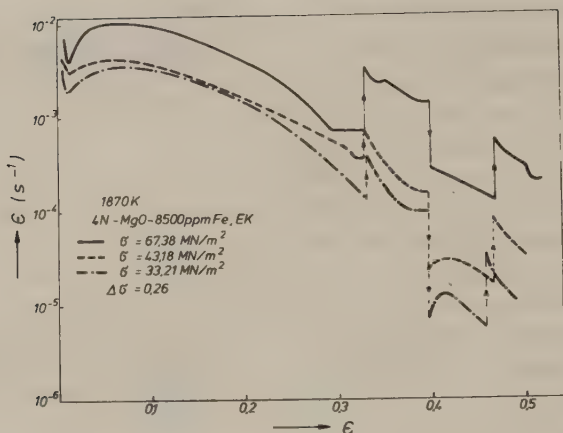
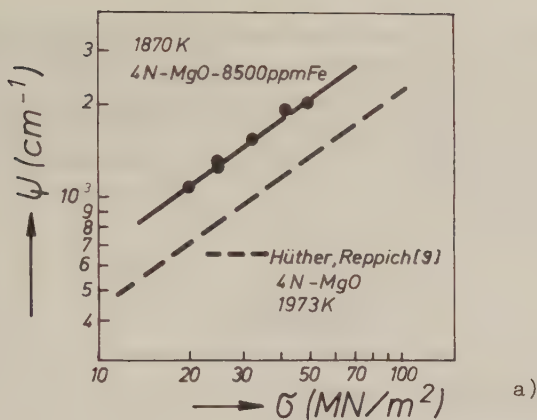


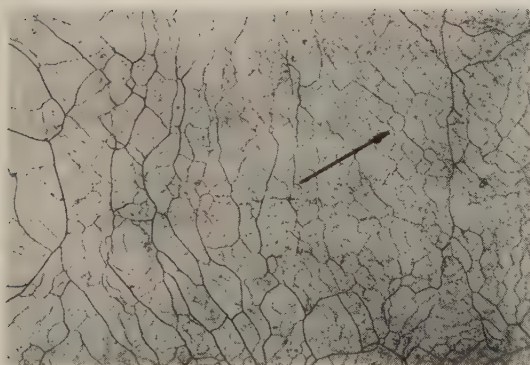
Abb. 31: Kriechkurven einkristalliner MgO-Proben mit 8500 ppm Fe bei 1870 K und bei unterschiedlichen Ausgangsspannungen.

4.3.3 Ausbildung der Versetzungssubstruktur

Wie bei den Polykristallen wurde als Substrukturparameter die Zellwandfläche pro Volumen ψ bestimmt. Abb. 32a zeigt ψ von 4N-MgO-8500 ppm Fe in Abhängigkeit von der Spannung. In der doppeltlogarithmischen Auftragung ergibt sich wie bei den Polykristallen eine Gerade mit der Steigung $m = 0.7$. Zum Vergleich ist die von Hüther und Reppich [9] an 4N-MgO bei 1973 K gemessene Gerade eingezeichnet. Sie besitzt die gleiche Spannungsabhängigkeit, ist jedoch zu kleineren ψ -Werten verschoben. Die Temperaturabhängigkeit der Zellgröße kann diesen Effekt kaum erklären. Die Hauptursache erhellt aus Abb. 32b, die angeätzte Zellwände auf einer $\{100\}$ -Fläche zeigt. Ähnlich wie in LiF [77] werden in eisendotiertem MgO regelmäßige mehr oder weniger geschlossene Versetzungsanordnungen gefunden (Pfeil). Sie können aber nicht eindeutig, wie im Falle des LiF, zellinneren Bereichen zugeordnet werden. Der Übergang zu den Subkorngrenzen ist in der Ätzstruktur fließend. Aus diesem Grunde wurden alle geschlossenen Maschen des Liniennetzes als Zellwand gezählt.



a)



b)

Abb. 32: a) Zellwandfläche pro Volumen von 4N-MgO-8500 ppm Fe bei 1870 K in Abhängigkeit von der Spannung.
b) Zellstruktur in 4N-MgO-8500 ppm Fe bei 1870 K, $\sigma = 31.5 \text{ MN/m}^2$.

Die Zellwandfläche pro Volumen nimmt wie bei den Polykristallen mit wachsender Eisenkonzentration bei konstanter Spannung stark ab, Abb. 33. Zwischen 0 und 40 Gew.% Fe_2O_3 fällt ψ um den Faktor 4 ab. Im anschaulicheren Maß des Subkorndurchmessers, $L_{\text{SK}} \approx 3.3/\psi$ [78], heißt das, daß L_{SK} von ca. $33\text{ }\mu\text{m}$ auf $132\text{ }\mu\text{m}$ ansteigt.

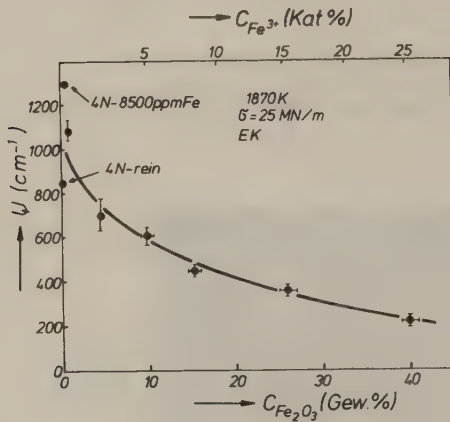


Abb. 33: Zellwandfläche pro Volumen in einkristallinem MgO in Abhängigkeit von der Eisenkonzentration.

5. Diskussion

5.1 Kornwachstumskinetik

Für Vergrößerungsprozesse durch diffusionsbestimmten Stofftransport mit der Grenzflächenenergie γ als treibender Kraft gilt nach Lifshitz und Slyozov [79] und Wagner [80] $\bar{L}_K^3(t) - \bar{L}_K^3(0) = kt$, wobei $\bar{L}_K(t)$ und $\bar{L}_K(0)$ die mittleren Korndurchmesser zum Zeitpunkt t und Null darstellen. k ist eine Konstante, die als wesentliche Größen den Diffusionskoeffizienten und die Grenzflächenenergie enthält. Abb. 14 zeigt, daß sich das Kornwachstum von MgO mit 10 und 20 Gew.% Fe_2O_3 , ohne LiF-Zusatz heißgepreßt, gut in diese Gesetzmäßigkeit einfügt. Die Wachstumsgeschwindigkeit steigt mit der Eisenkonzentration an, was als Hinweis auf eine Vergrößerung der Diffusionskonstanten mit der Eisenkonzentration betrachtet werden kann. Die Beschleunigung des Diffusionskriechens mit der Eisenkonzentration [46] weist in dieselbe Richtung.

Mit LiF heißgepreßte Proben zeigen eine andere Wachstumskinetik. Zu Beginn der Glühung liegt LiF als flüssige Phase zwischen den Körnern vor. Kationen und Anionen lösen sich im LiF und werden in der flüssigen Phase transportiert [62]. Der Transport in der flüssigen Phase wird geschwindigkeitsbestimmend und ist wesentlich schneller als der Diffusionstransport im festen Körper. Die Korngröße steigt rasch an. Gleichzeitig dampft LiF durch Korngrenzen an der Oberfläche ab, der Einfluß der flüssigen Phase wird also mit der Glühzeit immer geringer, die Wachstumsgeschwindigkeit nimmt ab. Nach langen Glühzeiten ist die flüssige Phase verdampft. Weiteres Kornwachstum wird wie oben durch diffusionsbestimmten Stofftransport getragen.

5.2 Das Verformungsverhalten im Einphasengebiet

Das wichtigste Ergebnis, das im folgenden zu diskutieren sein wird, ist die starke, etwa exponentielle Zunahme der stationären Kriechgeschwindigkeit im Mischkristallgebiet mit der Fe_2O_3 -

Konzentration (Abb. 15, 16, 30a). Im gesamten untersuchten Konzentrations- und Spannungsintervall wird bei den Polykristallen ein Potenzgesetz für die Spannungsabhängigkeit gefunden, Abb. 17, während sich die durch thermisch aktivierte Versetzungsbewegung kontrollierte Versetzungsgeschwindigkeit gut durch einen Exponentialansatz darstellen läßt, Abb. 20. Eine Verformungsgleichung wurde deshalb in der Form ($C_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \text{const.}$)

$$\dot{\epsilon}_s = S \left(\frac{\sigma}{G} \right)^n \exp \left(- \frac{Q_0 - \frac{b A^* \sigma_{\text{eff}}}{2}}{R T} \right) \quad (18a)$$

aufgestellt, Die Änderung der Kriechgeschwindigkeit und der Verformungsmechanismus werden über den Einfluß der Eisenkonzentration auf die Größen diskutiert, die Gl. (18a) bestimmen. Die nahezu exponentielle Zunahme von $\dot{\epsilon}_s$ mit der Eisenkonzentration läßt bereits an dieser Stelle den stärksten Effekt durch eine Änderung des Exponentialterms mit dem Legierungsgehalt vermuten.

5.2.1 Der Term $W(\sigma) = bA^* \sigma_{\text{eff}}/2$

Sowohl die wahre Aktivierungsfläche als auch die effektive Spannung können eine Änderung des Termes $W(\sigma)$ bedingen und dadurch die stationäre Kriechgeschwindigkeit beeinflussen.

Die wahre Aktivierungsfläche A^* wird im wesentlichen vom Hindernisabstand, d.h. vom Abstand der Verankerungspunkte einer Versetzung bestimmt. Sind gelöste Fremdatome starke Versetzungshindernisse, dann wird der Abstand der Versetzungsverankerungspunkte und damit A^* mit der Mischkristallkonzentration abnehmen, wie Fuchs und Ilschner [81] an Fe-Mo-Legierungen beobachteten. In Fe_2O_3 -legiertem und reinem MgO wird dagegen bei konstanter Spannung eine konstante Aktivierungsfläche gemessen. Die Hindernisse, die die thermisch aktivierte Versetzungsbewegung bestimmen, sind also unabhängig von der Eisenkonzentration. Das heißt aber, daß Fe^{3+} -Ionen im untersuchten Temperaturbereich in schwacher Wechselwirkung mit Versetzungen stehen und als athermische Hindernisse nur einen

Beitrag zur Reibungsspannung der Versetzungen liefern. Hindernisse, die als Versetzungsverankerungspunkte in Frage kommen, sind z.B. durch Schneiden mit Waldversetzungen entstandene Sprünge in Schraubenversetzungen. Die gemessene Aktivierungsfläche $A^* = \lambda_b b$ läßt sich nach der Theorie von Barrett und Nix [82] mit dem Sprungabstand λ_s in Schraubenversetzungen erklären. Im Gegensatz zu Gl. (18a) fordert diese Theorie eine sinh-Abhängigkeit des Termes $W(\sigma)$. Da im vorliegenden Fall $W(\sigma) \gg kT$ stets erfüllt ist, kann der Exponentialansatz jedoch als gute Näherung betrachtet werden.

Da die Zellwandfläche pro Volumen mit der Eisenkonzentration abnimmt, Abb. 19, 33, ist auch über die verringerte Versetzungsdichte im Zellinneren (Gl. (3), (4)) ein Einfluß auf den Sprungabstand und damit auf die Aktivierungsfläche zu erwarten. Dem steht jedoch entgegen, daß mit wachsendem Subkorn-durchmesser die Versetzungslaufwege ansteigen und daß damit die Versetzungen im Laufe ihrer Lebensdauer mehr Sprünge auf-sammeln können. Die Hindernisdichte und -verteilung, die im stationären Zustand entlang der Versetzungslinie vorliegen, sind charakteristisch für die thermisch aktivierte Verformung und ändern sich nicht mit der Eisenkonzentration.

Nach Abb. 17 gilt für den gesamten untersuchten Spannungsbe-reich im Mischkristallgebiet ein Potenzgesetz mit $n = \text{const.}$. Das heißt aber, daß nach Gleichung (18a) $bA^* \sigma_{\text{eff}}^2 = \text{const.}$ für $C_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \text{const.}$ erfüllt sein muß oder in anderen Worten $A^* \sim 1/\sigma_{\text{eff}}^2$. Kontrollmessungen an 10 %igem MgO stützen diese Aussage, da A^* von 310 auf 250 abfällt, wenn σ von 42 auf 58 MN/m² erhöht wird. In diesem Zusammenhang sei auch erwähnt, daß Hüther [66] an stark eisenhaltigen MgO-Einkristallen bei vergleichbarer Temperatur im dynamischen Druckversuch für alle Versuchsgeschwindigkeiten konstante Spannungsexponenten von $n \cong 4.5$ bestimmt. Mit $W(\sigma) = \text{const.}$ folgt, daß der nach Gl. (14) bestimmte effektive Spannungsexponent n_{eff} mit dem in Gl. (18a) angegebenen Spannungsexponenten n identisch ist.

Die effektive Spannung σ_{eff} ist definiert als diejenige Spannung, die auf eine Testversetzung an einem bestimmten Ort im Kristall wirkt. Sie stellt einen Mittelwert dar und wird beschrieben durch die Differenz von anliegender und innerer Spannung: $\sigma_{\text{eff}} = \sigma - \sigma_i$. Der Gang von σ_{eff} bzw. σ_i mit der Eisenkonzentration wurde mit zwei unabhängigen Meßverfahren verfolgt. Die Ergebnisse können nicht miteinander in Einklang gebracht werden, wenn angenommen wird, daß die Versetzungsdichte oder, mit dem durch Gl. (3), (4) gegebenen funktionalen Zusammenhang, die Zellwandfläche pro Volumen allein die innere Spannung bestimmen. ψ nimmt innerhalb des Konzentrationsintervalls von 10-40 Gew. % um einen Faktor 2-3 ab, Abb. 19, 33, während σ_{eff} nur um einen Faktor < 1.5 ansteigt, Abb. 20. Änderungen des Schubmoduls (Gl. (3)) mit der Konzentration bei konstanter Temperatur können diese Diskrepanz nicht erklären.

Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß Fe^{3+} -Ionen und Leerstellen als athermische Hindernisse im Gitter vorliegen. Ihr Beitrag zur Versetzungsreibungsspannung kann als eine innere Spannung interpretiert werden. Die effektive Spannung stellt sich dann dar als $\sigma_{\text{eff}} = \sigma - \sigma_i(\psi) - \sigma_i(\text{Fe}^{3+}, \square)$. Abb. 34a zeigt schematisch effektive und innere Spannungen in Abhängigkeit von der Fe^{3+} -Konzentration im Mischkristall, sowie die Superposition athermischer und thermischer Spannungsbeiträge in der Gleitebene. Die thermischen, kurzreichweitigen Hindernisse bestimmen die Aktivierungsfläche. Die starke Abnahme des mit der Zellwandfläche pro Volumen korrelierten Anteiles von σ_i wird also zu einem Großteil von dem Anteil kompensiert, der von der Mischkristallreibungsspannung herrührt.

Der Einfluß der Mischkristallreibung hat nun seinerseits wieder einige Konsequenzen hinsichtlich der zu diskutierenden Kriechmechanismen. Mit dem Legierungsgehalt steigt der Einfluß der Mischkristallreibung auf die Versetzungsbewegung. Die Versetzungsgleitgeschwindigkeit hängt direkt von der Reibungsspannung ab [83], wird also mit dem Fe^{3+} -Gehalt verringert. Die im reinen MgO diskutierten Versetzungskriechmodelle, Gl. (11), (12), setzen voraus, daß die Verformung durch schnelle

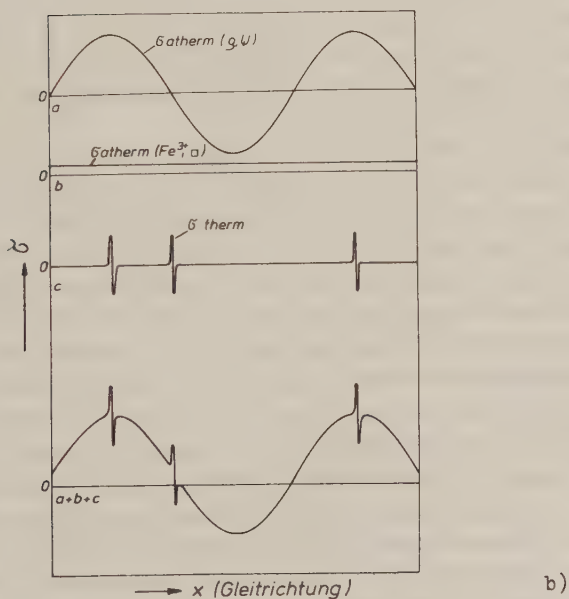
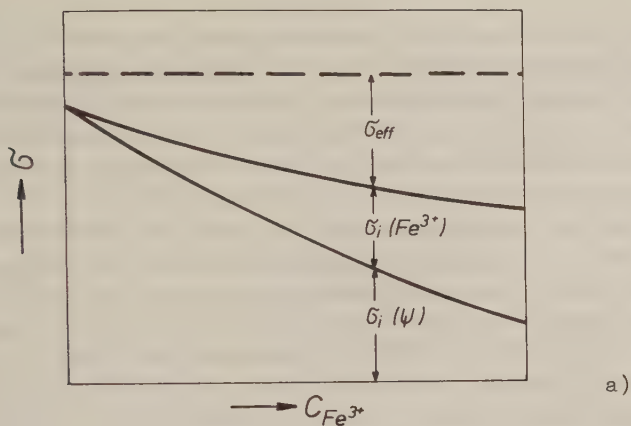


Abb. 34: a) Effektive und innere Spannungen in Magnesiawüsttit in Abhängigkeit von der Eisenkonzentration, schematisch.

b) Superposition der athermischen und thermischen Spannungen in der Gleitebene, schematisch.

Gleitschritte getragen wird, während sich die daraus resultierende Verfestigung durch langsame und damit geschwindigkeitsbestimmende Kletterprozesse wieder abbaut. Die Hochtemperaturverformung von reinem MgO kann als erholungskontrolliert bezeichnet werden. Mit zunehmenden Eisengehalt wird das Versetzungsgleiten erschwert, entsprechend wird sich die Verformung von der erholungskontrollierten Seite in Richtung auf gleitkontrollierte Verformung verlagern. Setzt man voraus, daß in Zellwänden bevorzugt Erholungsprozesse ablaufen [10, 11], dann erhellt in diesem Zusammenhang auch die Zunahme der Zelldurchmesser mit der Eisenkonzentration. Mit abnehmender Versetzungsgeschwindigkeit steigt die Wahrscheinlichkeit von Erholungsprozessen während des Gleitschrittes. Die Notwendigkeit zur Zellwandbildung als Orte beschleunigter Erholung zeigt damit eine fallende Tendenz. Dies steht im Einklang mit Ergebnissen von Horiuchi und Otsuka [84], die an verschiedenen Legierungen, deren Versetzungsbewegung durch Mischkristallreibung kontrolliert wird, keine Zellbildung beobachten.

Die Ergebnisse an Fe_2O_3 -legiertem MgO lassen sich bei konstanter Konzentration nur zum Teil mit bekannten Kriechtheorien beschreiben. Rein erholungsbestimmte Modelle, wie sie von Birch und Wilshire [12, 13, 35, 36] und Bilde-Sörensen [32] für reines MgO diskutiert werden, müssen im vorliegenden Fall ausgeschlossen werden, da sie mit $n = 3$ eine zu geringe Spannungsabhängigkeit liefern und da im untersuchten Temperatur- und Spannungsbereich nach kleinen Lasterniedrigungen kein Zeitintervall des Nullkriechens gefunden wird, wie es das Netzwerkvergrößerungsmodell fordert. Das kombinierte Gleit- und Klettermodell von Weertman [39] kann die Spannungsabhängigkeit erklären, nicht aber die gemessenen Aktivierungsflächen. Das "Jogged-Screw-Modell" von Barrett und Nix [82] scheint die vorliegenden Verhältnisse am besten zu beschreiben, auch wenn es für $bA^*_{\text{eff}} = \text{const.}$ etwas zu kleine Spannungsexponenten liefert. Insbesondere ist an dieser Stelle noch nicht zu verstehen, daß trotz einer Mischkristallreibungsspannung die Verformungsgeschwindigkeit mit dem Legierungsge-

halt stark zunimmt. Nach dem Modell von Gittus [83] sollte eine Mischkristallreibung zu einer verminderten Kriechgeschwindigkeit führen. Die geringe Zunahme der effektiven Spannung, Abb. 20, mit der Eisenkonzentration kann die Zunahme von $\dot{\epsilon}_s$ allein bei weitem nicht erklären.

5.2.2 Die Aktivierungsenergie des Kriechens

Abb. 23 zeigt die nach Gl. (19) korrigierten Werte für die wahre Aktivierungsenergie des Kriechens in Abhängigkeit von der Eisenkonzentration. Die Schubmodulkorrektur hängt stark von der Wahl des Spannungsexponenten n ab. Da $A \cdot \bar{\sigma}_{eff} = \text{const.}$ angenommen werden muß, wird für die Schubmodulkorrektur der in 4.2.1.2 bestimmte Wert für n eingesetzt. Nach Gl. (19) ist für die Korrektur von Q_{eff} noch die Temperaturabhängigkeit des Terms $bA \cdot \bar{\sigma}_{eff}/2$ zu berücksichtigen. Aus den vorliegenden Messungen läßt sich keine Aussage über die Größe dieses Korrekturwertes machen. Die Annahme ist jedoch berechtigt, daß sich die Größe bzw. das Vorzeichen dieses Terms kaum bzw. nicht mit der Konzentration ändert. Die absoluten Werte für Q_0 sind insofern zwar ungenau, der Gang mit der Konzentration aber richtig. Den so bestimmten Werten für Q_0 , 290 kJ/Mol beim 10 %igen Material bis 232 kJ/Mol beim 40 %igen Material, Abb. 23, sind in Tabelle 2 Aktivierungsenergien für verschiedene Diffusionsmechanismen in reinem MgO gegenübergestellt.

Diffusionsprozeß	Q (kJ/Mol)
intrinsische O^{2-} - Diffusion	502
intrinsische Mg^{2+} - Diffusion	380
extrinsische O^{2-} - Diffusion	260
extrinsische Mg^{2+} - Diffusion	93

Tabelle 2: Aktivierungsenergien für verschiedene Diffusionsprozesse in reinem MgO [43] .

Die Hochtemperaturverformung von Ionenkristallen erfordert gleichzeitige Diffusion im Anionen- und Kationenteilgitter, wobei die Diffusion des langsameren Partners geschwindigkeitsbestimmend ist. Gemessene Aktivierungsenergien sollten deshalb mit dessen Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion übereinstimmen, im Falle des MgO also mit der des Sauerstoffes. Die gemessenen Werte an Fe_2O_3 -legiertem MgO liegen jedoch wesentlich tiefer und stimmen etwa mit den Aktivierungsenergien für extrinsische Sauerstoffdiffusion überein. Dies überrascht, denn nach dem Massenwirkungsgesetz gilt:

$$(N_{\square\text{Mg}^{2+}})(N_{\square\text{O}^{2-}}) = \exp\left(-\frac{\Delta G_{\square\text{Mg}^{2+}} + \Delta G_{\square\text{O}^{2-}}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta G_S}{RT}\right) = N_{\square}^c{}^2 \quad (20)$$

G_S = freie Bildungsenthalpie eines Schottkydefektes. Aus Ladungsneutralitätsgründen muß beim Zulegieren von Fe^{3+} gelten

$$N_{\square\text{O}^{2-}} + \frac{1}{2} N_{\text{Fe}^{3+}} = N_{\square\text{Mg}^{2+}} \quad (21)$$

Durch Einsetzen ergibt sich damit

$$(N_{\square\text{O}^{2-}}) = -\frac{1}{4} (N_{\text{Fe}^{3+}}) + \left(\frac{1}{16} (N_{\text{Fe}^{3+}})^2 + (N_{\square}^c)^2\right)^{1/2} \quad (22a)$$

bzw.

$$(N_{\square\text{Mg}^{2+}}) = \frac{1}{4} (N_{\text{Fe}^{3+}}) + \left(\frac{1}{16} (N_{\text{Fe}^{3+}})^2 + (N_{\square}^c)^2\right)^{1/2} \quad (22b)$$

Bereits für $N_{\text{Fe}^{3+}} = 10^{-2}$ ist die Anionenleerstellenkonzentration stark unterdrückt, während die Kationenleerstellenkonzentration mit dem Fe^{3+} -Gehalt festliegt. In anderen Worten: die Kationengitterdiffusion ist stets als schnell im Vergleich zur Anionengitterdiffusion anzusehen. Die Anionengitterdiffusion sollte deshalb geschwindigkeitsbestimmend sein. Dem widersprechen jedoch die gemessenen Werte für die Aktivierungsenergie, die eher mit der Aktivierungsenergie für extrinsische Diffusion übereinstimmen, Tab. 2. Extrinsische Diffusion wird im allgemeinen mit Korngrenzendiffusion korreliert. Korngren-

zendiffusion kann aber nicht als ein geschwindigkeitsbestimmender Diffusionsschritt bei einer durch Kornverformung getragenen Plastizität angenommen werden. Auch eine geschwindigkeitsbestimmende Diffusion über Gitterdefekte wie Versetzungen oder Zellwände ist zweifelhaft. Eine andere Lösung bietet sich an, wenn Sauerstoffzwischengitterionen als durchaus mögliche Punktdefekte in MgO angenommen werden [85]. Die gemessenen Aktivierungsenergien können dann mit der Aktivierungsenergie der Zwischengitterdiffusion korreliert werden. Clauer et al. diskutieren die Zunahme von $\dot{\epsilon}$ mit dem Fehlordnungsgrad (Po_2) in Co_{1-x}O mit Sauerstoffzwischengitterdiffusion als kontrollierendem Prozeß [7].

Die Abnahme der Aktivierungsenergien mit der Fe^{3+} -Konzentration wird aus Abb. 2 wenigstens qualitativ verständlich. Die Bindungsverhältnisse im Kristall werden mit der Fe^{3+} -Konzentration zunehmend gestört. Die Abweichung der Ionen aus ihren Ideal-lagen zu größeren Abständen hin hat zur Folge, daß die Sattelpunktsenergien erniedrigt werden, welche die Aktivierungsenergien der Diffusion durch thermischen Platzwechsel bestimmen. Die von Cummerow [8] diskutierte Änderung der Aktivierungsenergien (Gl. (2)) in reinem MgO in Abhängigkeit von der Stöchiometrie im Anionen- und Kationenteilgitter kann im vorliegenden Fall nicht zur Erklärung des Effektes herangezogen werden, da bei der gegebenen Fehlordnung, Gl. (22), keinesfalls mit einem Wechsel im geschwindigkeitsbestimmenden Diffusionsprozeß von Anionen- auf Kationendiffusion zu rechnen ist.

Die gemessenen Kriechgeschwindigkeiten im Magnesiawüstitgebiet, Abb. 15, können nach Gl. (18a) korrigiert - $\dot{\epsilon}_{\text{korr}} = \dot{\epsilon}_{\text{exp}} \alpha$, $\alpha = \exp(-\Delta Q(\text{G,W}(\sigma))/RT)$ - und auf $\dot{\epsilon}$ von MgO mit 10 Gew.-% Fe_2O_3 normiert werden, Kurven 1 in Abb. 35.

Die resultierenden Kriechgeschwindigkeiten nehmen mit der Eisenkonzentration leicht ab. Die Abnahme der korrigierten Kriechgeschwindigkeit verstärkt sich, wenn die Änderung des Schubmoduls mit der Konzentration im praeexponentiellen Term von Gl. (18a) berücksichtigt wird, Kurven 2. Aus Abb. 35 wird ersichtlich, daß die Zunahme der stationären Verformungsge-

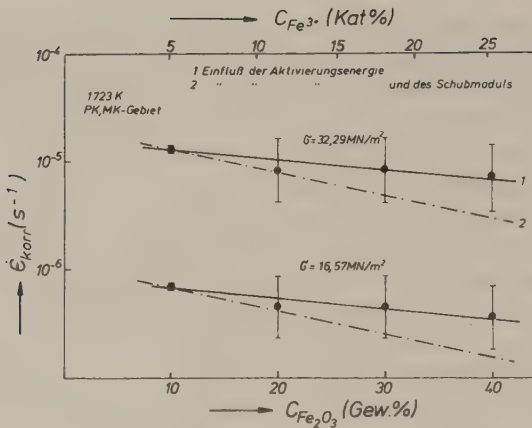


Abb. 35: Korrigierte Kriechgeschwindigkeit von Magnesia-wüstit in Abhängigkeit von der Eisenkonzentration.

schwindigkeit mit der Eisenkonzentration im Mischkristall mit der Abnahme der Aktivierungsenergie in Abhängigkeit von der Stöchiometrie erklärt werden kann. Änderungen der Aktivierungsenergie mit der Stöchiometrie sind vom UO_{2+x} bekannt [86] und beeinflussen dort die stationären Kriechgeschwindigkeiten.

Die makroskopische Mischkristallerweichung in eisenlegiertem MgO muß also formal als eine Folge der Abnahme der Aktivierungsenergie mit der Fe^{3+} -Konzentration im Mischkristall betrachtet werden. Im physikalischen Sinne heißt das, daß die diffusionsbedingte Erholungsgeschwindigkeit mit dem Eisengehalt stark zunimmt und durch eine höhere Versetzungsvernichtungsrate innerhalb des dynamischen Gleichgewichtes zwischen Versetzungserzeugung und Versetzungsvernichtung letztendendes zu einer höheren Kriechgeschwindigkeit führt. Der Einfluß der Fe^{3+} -Ionen auf die Versetzungsbewegung selbst ist dagegen härtender Natur, da die Abgleitung durch Mischkristallreibung gehemmt wird. Die Abnahme des Schubmoduls mit der Eisenkonzentration unterstützt die Mischkristallerweichung.

5.2.3 Einfluß der Korngröße auf das Verformungsverhalten

Ein Vergleich zwischen den mit und ohne LiF heißgepreßten Proben legt die Vermutung nahe, daß die Kriechgeschwindigkeiten bei den 30- und 40 %igen Proben, ohne LiF, infolge Korngrenzgleiten zu höheren Werten von $\dot{\epsilon}$ hin verschoben sind. Der Anteil des Korngrenzgleitens spielt jedoch keinesfalls eine dominierende Rolle bei der Verformung, da die Spannungsabhängigkeit der stationären Kriechgeschwindigkeit (vgl. 4.2.1.2) eindeutig auf einen durch Kornverformung bestimmten Kriechmechanismus hinweist.

Bei grobkörnigen, mit LiF hergestellten Polykristallen ist ein Legierungseffekt, der die Kriechgeschwindigkeit beeinflusst, nicht auszuschließen. Falls ein solcher Effekt vorliegt, so ändert er aber nichts am vorliegenden Kriechmechanismus, denn beide Probensorten zeigen die gleiche Spannungsabhängigkeit und die gleichen wahren Aktivierungsflächen.

In fehlgeordneten Systemen gleicher Struktur (FeO, CoO), die auch eine Zunahme von $\dot{\epsilon}$ mit dem Fehlordnungsgrad zeigen, werden Mechanismen für die Mischkristallerweichung diskutiert, die grundsätzlich auch hier zu berücksichtigen sind. Im Falle des FeO weisen Ilchner et al. [87] darauf hin, daß die Anwesenheit von Kationenleerstellen die Bildung von Anionenleerstellen unterstützen kann. Diese Reaktion beschleunigt das Klettern von Stufenversetzungen und führt dadurch zu einer höheren Kriechgeschwindigkeit. Clauer et al. [7] nehmen im Falle des CoO Sauerstoffzwischenzitterdiffusion als geschwindigkeitsbestimmenden Prozeß an und diskutieren die Zunahme von $\dot{\epsilon}$ als eine Folge des Anwachsens der Zwischenzitterdichte mit dem Sauerstoffpartialdruck, der direkt mit der Fehlordnung im Kationenteilzitter verknüpft ist.

Der erste Mechanismus mag auch im Falle des eisenhaltigen MgO zu einer beschleunigten Erholung beitragen, kann aber wohl kaum den starken Effekt insgesamt erklären. Der zweite Mechanismus kann nur dann wirksam sein, wenn die Gleichgewichtszwischenzitterkonzentration größer als die während der Ver-

formung eingebrachte mechanische Zwischengitterkonzentration ist. Es sei denn, auch die mechanische Zwischengitterkonzentration steigt mit dem Fehl Ordnungsgrad. Umgekehrt muß aber auch durchaus eine Änderung der Aktivierungsenergien mit dem Fehl Ordnungsgrad in Betracht gezogen werden. Zum Beispiel würde eine Änderung der Aktivierungsenergie im Falle des Fe_{1-x}O zwischen $x = 0.06$ und $x = 0.1$ um 6.76 kJ/Mol bereits den gemessenen Faktor 2 in der Kriechgeschwindigkeit erklären. Dieser Effekt liegt noch innerhalb der Meßgenauigkeit für die Aktivierungsenergie von $341 \pm 20 \text{ kJ/Mol}$ [5]. Endgültige Aussagen können daher z.Z. noch nicht gemacht werden. Insbesondere ist die Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten in Abhängigkeit von der Kationenfehlordnung weitgehend unbekannt. Gerade diese Größen gehen aber bei einer Korrektur der effektiven Aktivierungsenergie entscheidend ein.

5.2.4 Vergleich Polykristalle - Einkristalle

Einkristalle zeigen bei Fe_2O_3 -Konzentrationen $> 5 \text{ Gew.}\%$ eine ähnliche Mischkristallerweichung wie Polykristalle, Abb. 15, 30. Die Zellwandfläche pro Volumen zeigt für Ein- und Polykristalle die gleiche Konzentrations- und Spannungsabhängigkeit, Abb. 18, 19, 32, 33. Da auch die wahren Aktivierungsflächen für Ein- und Polykristalle bei gleicher Spannung und Temperatur übereinstimmen, liegt es auf der Hand, auch die gleichen Verformungsmechanismen für stark eisenhaltige Ein- und Polykristalle anzunehmen.

Schwieriger ist dagegen die äußerst starke Konzentrationsabhängigkeit der stationären Kriechgeschwindigkeit bei sehr kleinen Eisenkonzentrationen, Abb. 30, einzuordnen. Dieser Effekt läßt sich kaum mit einer Änderung der Aktivierungsenergie bei gleichem geschwindigkeitsbestimmenden Diffusionsprozeß erklären. Naheliegender ist es, einen "Sprung" in $\dot{\epsilon}$ mit einer Änderung des geschwindigkeitsbestimmenden Mechanismus in Verbindung zu bringen. Um in Frage kommende Prozesse zu diskutieren ist es sinnvoll, sich mit den Anomalien zu befassen, die die Kriechkurven eisenhaltiger Einkristalle in

bestimmten Konzentrations- und Spannungsintervallen im Vergleich mit polykristallinen Proben aufweisen, Abb. 29. Legierte Einkristalle zeigen im Gegensatz zu Polykristallen eine Zunahme der Kriechgeschwindigkeit bei kleinen Verformungsgraden, $\dot{\epsilon}$ durchläuft ein Maximum, fällt ab und steigt wieder an, ehe stationäre Verhältnisse erreicht werden. Wie im FeO [5] liegt bei gleichem Fe^{3+} -Gehalt die stationäre Kriechgeschwindigkeit [001]-orientierter Einkristalle etwa um eine Größenordnung über der der Polykristalle. Die Ursache hierfür ist in der [001]-Orientierung der Einkristalle zu suchen. Hulse et al. [88] zeigen in diesem Zusammenhang an reinem MgO, daß die kritische Schubspannung polykristalliner Proben erheblich über der [001]-orientierter Einkristalle liegt und mit der [111]-orientierter Kristalle übereinstimmt. Noch bei 1550 K ist ein Faktor von 2-3 in der kritischen Schubspannung vorhanden.

5.2.5 Der Kriechmechanismus in einphasigem, eisenhaltigem Magnesiumoxid

Die Zunahme der Kriechgeschwindigkeit bei kleinen Verformungsgraden im Kriechversuch unter konstanter Last entspricht dem Auftreten einer Streckgrenze im Druckversuch bei konstanter Querschnittsgeschwindigkeit, wie sie Hüther [66] am gleichen Material ebenfalls beobachtet. Streckgrenzen lassen sich durch verschiedene Mechanismen erklären. Ein Streckgrenzeneffekt infolge des Losreißen von an Cottrell-Wolken verankerten Versetzungen [89] kann ausgeschlossen werden. Die Ergebnisse dieser Arbeit als auch von Reppich [4] zeigen, daß im untersuchten Temperaturbereich die Diffusivität der Fe^{3+} -Ionen hoch genug ist, um den Versetzungen zu folgen. Es wird deshalb ein Beitrag zur Mischkristallreibung erwartet, der keine Streckgrenze erklären kann. Das Durchschneiden von nicht gleitfähigen Versetzungsringen [5], von Nahordnungszuständen oder von Konzentrationsfluktuationen stellt eine andere Möglichkeit zur Deutung einer Streckgrenze dar. Hindernisse dieser Art sind jedoch besonders in MgO mit sehr kleinen Eisenkonzentra-

tionen unwahrscheinlich. Auch sollte sich dann im Vergleich zum reinen MgO eher eine Härtung ergeben. Experimentell wird dagegen mit dem Auftreten des Streckgrenzeneffektes eine gleichzeitige starke Mischkristallerweichung gefunden, Abb. 30.

Illsner [90] gibt in einem quantitativen Kriechmodell einen anderen Mechanismus an, der zu einer Zunahme der Verformungsgeschwindigkeit mit einsetzender Verformung führt. Bei niedriger Versetzungsausgangsdichte und endlicher Versetzungsgeschwindigkeit wird zu Beginn der Verformung die Kriechgeschwindigkeit $\dot{\epsilon} = \text{const.} \cdot \rho \sqrt{\dot{\epsilon}}$ durch die Versetzungsdichte ρ bestimmt. Multiplikationsprozesse führen zu einer Zunahme von $\dot{\epsilon}$, ehe bei einer Versetzungsdichte $\rho(\dot{\epsilon}_{\text{max}})$ die Kriechgeschwindigkeit infolge des steigenden Einflusses von σ_1 wieder abnimmt und auf den stationären Wert einschwenkt. Kriechkurven dieser Art wurden z.B. an versetzungsarmen Silizium-Einkristallen beobachtet [91]. Das Inkubationsmodell bietet pauschal eine Möglichkeit zur Deutung des Anstieges der Kriechgeschwindigkeit bei kleinen Verformungsgraden. Die berechtigte Frage, ob in Fe_2O_3 -legiertem MgO kleinere Versetzungsausgangsdichten als in reinem MgO vorliegen, die ja Voraussetzung für Inkubationskriechen sind, kann nicht beantwortet werden. Auch bleiben die Oszillationen der Kriechgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Verformungsgrad unverständlich. Dynamische Rekristallisation als mögliche Ursache für dieses Verhalten tritt nicht auf. $\dot{\epsilon}$ -Änderungen dieser Art könnten eher durch ein gestörtes Regelverhalten im "Regelkreis der Hochtemperaturplastizität" [92] hervorgerufen werden. Im folgenden wird ein Verformungsmechanismus vorgeschlagen, der das "gestörte" Kriechverhalten von Fe_2O_3 -legiertem einkristallinen MgO qualitativ erklären kann. Es werden folgende Voraussetzungen gemacht:

- a) Sauerstoffzwischengitterionen sind wahrscheinliche Punktdefekte in MgO [85].
- b) Sprünge in Schraubenversetzungen von reinem MgO bewegen sich durch Leerstellenemission und -absorption. In Fe_2O_3 -legiertem MgO existieren zwischengitteremittierende Sprünge. Die mechanische Zwischengitterproduktion ist maßgebend, Abb. 36.

- c) Die Zwischengitterbildungsenergie fällt mit dem Fe^{3+} -Gehalt, d.h., die Konzentration der Sauerstoffionen im Zwischengitter steigt mit dem Fe^{3+} -Gehalt.

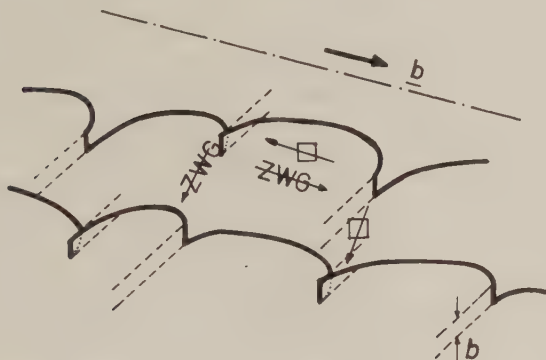


Abb. 36: Schema der diffusionsgesteuerten Bewegung von Schraubenversetzungen mit leerstellen- und zwischengittererzeugenden Sprüngen in eisenhaltigem MgO . Beide Sprungarten wirken gleichzeitig als Quellen und Senken bei paralleler Diffusion von Leerstellen $\square$ und Zwischengitterionen ZWG. Mögliche Diffusionswege entlang der Versetzungslinie und zwischen benachbarten Versetzungen sind angedeutet.

Basierend auf diesen Voraussetzungen soll zunächst der Verlauf der Kriechgeschwindigkeit für kleine Konzentrationen, z.B. 8500 ppm Fe, ($\Delta G_{\square} < \Delta G_{\text{ZWG}}$) und hohe Spannungen diskutiert werden, Abb. 30b. In Anlehnung an das Modell der dynamischen Erholung von Stüwe [93] werden bei Verformungsbeginn mit wachsender Versetzungsdichte zunehmend Punktdefekte erzeugt. Im vorliegenden Fall mögen unter der wirkenden Kraft auf einen Sprung $K_S = \gamma_{\text{eff}} \lambda_S b$ je nach Vorzeichen des Sprunges Leerstellen und Zwischengitterionen erzeugt werden. Im Vergleich zur allein durch Gitterdiffusion über Leerstellen bestimmten Erholung führt dies zu stark erhöhten Erholungs-

geschwindigkeiten. Gleichzeitig werden durch Multiplikationsprozesse neue Versetzungen produziert. Liegt die daraus resultierende Verfestigungsrate unter der verformungsinduzierten Erholungsrate, so steigt $\dot{\epsilon}$ an. Der Anstieg der Versetzungsdichte mit der Verformung hat eine Verminderung des Sprungabstandes zur Folge. Erreicht der mittlere Sprungabstand eine kritische Größe von $\lambda_S < K_{ZWG}/\tau_{eff} \cdot b$, dann wird die auf einen Sprung wirkende Kraft kleiner als die für die Zwischengitterbildung nötige Kraft, $\lambda_S b \tau_{eff} < K_{ZWG}$, d.h., die weitere mechanische Zwischengitterproduktion wird unmöglich. Die vorhandene Zwischengitterkonzentration wird durch Reaktion mit Stufenversetzungen und Leerstellen vernichtet, und die weitere Erholung muß durch Gitterdiffusion über Leerstellen getragen werden. Die Erholungsrate nimmt ab, die Verfestigungsrate überwiegt, so daß $\dot{\epsilon}$ abnimmt. Einsetzende Zellwandbildung schafft die Möglichkeit der Versetzungsvernichtung durch Versetzungsreaktionen [10], was einer beschleunigten Erholung gleichkommt. Werden durch Erholung und Versetzungserzeugung Sprungabstände gebildet, für die $\tau_{eff} \lambda_S b > K_{ZWG}$, dann führt erneute Zwischengitterproduktion zu einem erneuten Anstieg von $\dot{\epsilon}$. Stationäre Verhältnisse stellen sich ein, wenn bei stabiler Zellstruktur durch Versetzungserzeugung stets Sprungabstände vorhanden sind, die entsprechend dem Kräftegleichgewicht $\tau_{eff} \lambda_S b = K_{ZWG}$ einen Anteil Zwischengitterionen erzeugen, der über eine beschleunigte Erholung zu einer erhöhten stationären Kriechgeschwindigkeit führt. Abb. 37a zeigt schematisch die Konzentration der Leerstellen und Zwischengitterionen als Funktion des Verformungsgrades.

Bei kleinen Spannungen wird der kritische Sprungabstand $\lambda_S = K_{ZWG}/\tau_{eff} \cdot b$ lokal schnell erreicht, die Zwischengitterkonzentration und die Leerstellenkonzentration sind geringer. Die Vernichtung der Zwischengitterionen dauert länger und zieht sich über einen größeren ϵ -Bereich hin. Die effektive Spannung wird zu klein, um mechanisch neue Zwischengitterionen zu produzieren, d.h., die Erholung wird nur noch von der Anionengitterdiffusion über Leerstellen bestimmt und nimmt stark ab. Die Verformungsgeschwindigkeit sollte sich in diesem

Fälle der der reinen Kristalle nähern. Dies würde die beobachteten hohen Spannungsexponenten aus der Steigung der Kriechkurven bei kleinen Spannungen erklären, Abb. 31. Auch die relativ starke Streuung der Spannungsexponenten aus Lastwechseln kann nun gedeutet werden. Nach Spannungserhöhungen wird τ_{eff} momentan erhöht, was zu einer Erhöhung der Zwischengitterproduktion, zu veränderten Erholungsbedingungen und damit innerhalb kurzer Verformungsintervalle zu nicht ohne weiteres vergleichbaren Kriechgeschwindigkeiten führt.

Bei größeren Eisengehalten gelte $\Delta G_{\square} \approx \Delta G_{\text{ZWG}}$, oder $K_{\text{ZWG}}/\tau_{\text{eff}}^b \approx K_{\square}/\tau_{\text{eff}}^b$. In diesem Fall werden Leerstellen und Zwischengitterionen in gleichem Maße produziert, die diffusionsbestimmte Erholung wird beschleunigt. Die Kriechgeschwindigkeit schwenkt auf den stationären Wert ein, wenn die Verfestigungsrate gleich der Erholungsrate wird. Oszillationen von $\dot{\epsilon}$ sind nicht zu erwarten, da kein Diffusionsprozeß unterdrückt werden kann, Abb. 37c.

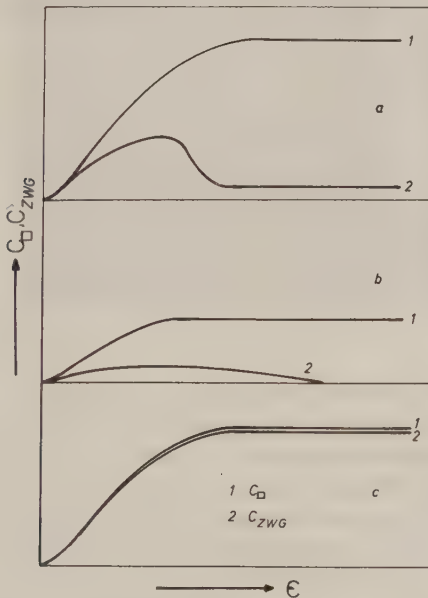


Abb. 37: Schematischer Konzentrationsverlauf für Leerstellen (1) und Zwischengitterionen (2) in Abhängigkeit vom Verformungsgrad. a) kleine Fe^{3+} -Konzentrationen, hohe Spannungen, b) kleine Fe^{3+} -Konzentrationen, niedrige Spannungen, c) große Fe^{3+} -Konzentrationen.

Polykristalle zeigen im Gegensatz zu Einkristallen normales Kriechverhalten. Nach Schoeck [94] gilt $\dot{\epsilon} = \text{const.} \cdot \dot{\gamma}^+ l$, wobei $\dot{\gamma}^+$ die Versetzungserzeugungsrate und l den mittleren Versetzungslaufweg darstellen. Messungen der Versetzungslaufwege an NaCl-Einkristallen bei Raumtemperatur [95] zeigen, daß bei [001]-Orientierung im Verfestigungsbereich I der τ - ϵ -Kurve der Laufweg mit den Kristalldimensionen vergleichbar ist, während er im Bereich II stark abnimmt. Diese Ergebnisse lassen sich sicher auf MgO übertragen. Entsprechend wird zu Beginn der plastischen Verformung eisenlegierter Einkristalle mit Versetzungslaufwegen zu rechnen sein, die zwischen einigen hundert μm und den Kristallabmessungen (3-5 mm) liegen. In Polykristallen wird l dagegen durch die Korngrenzen begrenzt, d.h. $l_{\text{PK}} \leq l_{\text{K}} < 70 \mu\text{m}$. Einsetzen der Werte in die Schoecksche Gleichung liefert für Polykristalle bei gleicher Verformungsgeschwindigkeit mit einsetzender Verformung eine um mindestens eine Größenordnung höhere Versetzungserzeugungsrate. Das heißt aber, daß die Versetzungsdichte, die zu einem maximalen $\dot{\epsilon}$ führt nach wesentlich kürzeren Zeiten und kleineren Verformungsgraden ($\epsilon \ll 1\%$) erreicht wird. Änderungen der Kriechgeschwindigkeit werden in diesem Verformungsbereich durch Einspanneffekte überdeckt und können nicht aufgelöst werden. Auch werden sich die oben diskutierten Effekte in Polykristallen weniger stark auswirken, da Korngrenzen als Senken und Quellen für Leerstellen und Zwischengitterionen angenommen werden können. Gleichgewichtskonzentrationen werden sich deshalb infolge der kürzeren Diffusionswege schneller einstellen.

Die gemessenen stark streuenden Aktivierungsenergien von einkristallinem MgO mit 10 Gew. % Fe_2O_3 ordnen sich in die obige Diskussion ein. Temperaturwechsel unter Entlastung mit relativ langer Haltezeit von 30 bis 40 Min bis auf Temperaturkonstanz haben zur Folge, daß sich der Probenzustand ändert. Versetzungsdichte, Sprungabstand, Leerstellen- und Zwischengitterkonzentration erholen sich. Damit ist es fraglich, ob in den Verformungsintervallen von $\Delta\epsilon = 7\%$ nach Temperaturwechseln vergleichbare stationäre Zustände vorliegen.

5.3 Verformungsverhalten im Zweiphasengebiet

5.3.1 Teilchenhärtung

Die stationäre Verformungsgeschwindigkeit im Zweiphasengebiet nimmt bei gleicher Spannung im Vergleich zum Einphasengebiet ab, Abb. 15, wenn die zweite Phase im Inneren der Körner vorliegt. In diesem Fall bewirken die Spinellausscheidungen eine Teilchenhärtung, da die Versetzungsbewegung im geordneten Spinell durch die Schaffung von Antiphasengrenze erschwert wird [96, 97]. Paarweise Versetzungsbewegung, Abb. 38, spielt jedoch eine untergeordnete Rolle, da bei hoher Temperatur hinter der ersten Versetzung die Antiphasengrenze durch thermischen Platzwechsel wieder zerstört wird [97].

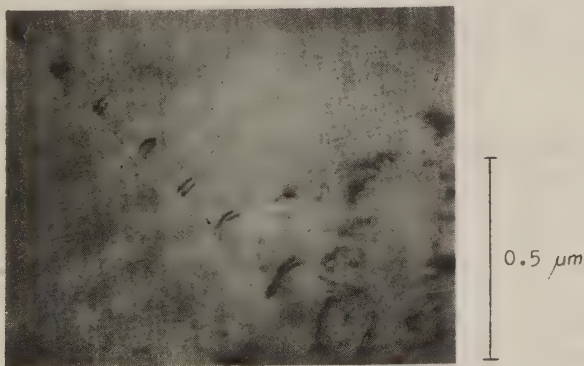


Abb. 38: Gepaarte Versetzungen in Magnesiaferrit bei Raumtemperatur.

Die Kriechgeschwindigkeit von zweiphasigen Materialien hängt stark vom Volumenbruchteil und der Ausscheidungsverteilung der zweiten Phase ab. Da sich im zweiphasigen polykristallinen MgO keine einheitliche Ausscheidungsverteilung herstellen ließ (Ausscheidungs-koagulation an Korngrenzen, Dentriten, Platten, Abb. 24a), kann im Falle der Teilchenhärtung nur eine pauschale Aussage gemacht werden: Ausscheidungen bringen einen zusätzlichen Beitrag zur inneren Spannung, entsprechend werden σ_{eff}

und $\dot{\epsilon}$ erniedrigt im Vergleich zum einphasigen Material gleicher Matrixkonzentration. Die Spannungsabhängigkeit läßt sich wie im Mischkristallgebiet durch ein Potenzgesetz mit $n = 4.5$ beschreiben, was auf den gleichen Verformungsmechanismus hinweist. Die relativ starke Streuung der Meßpunkte in Abb. 24c ist eine Folge der inhomogenen Ausscheidungsverteilung.

Wie in 4.2.2 erwähnt, konnten im Zweiphasengebiet keine Aktivierungsenergien bestimmt werden. Infolge der Lage der Löslichkeitslinie Magnesiawüstit-Magnesiaferrit, Abb. 1, führen schon relativ geringe Temperaturänderungen zu stark unterschiedlichen thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen hinsichtlich der Fe^{3+} -Konzentration im Mischkristall und dem Volumenanteil der zweiten Phase. Diese beiden Größen beeinflussen die Verformungsgeschwindigkeit bei gleicher Spannung stark. Ein Vergleich der gemessenen Kriechgeschwindigkeiten nach Gl. (16) muß deshalb zu irrelevanten Aktivierungsenergien führen.

5.3.2 Superplastizität

Mit Superplastizität bezeichnet man allgemein rein phänomenologisch die Tatsache, daß sich bestimmte Werkstoffe bei Temperaturen oberhalb der halben Schmelztemperatur im Zugversuch um mehrere 100 % ohne Einschnürung dehnen lassen. Diese Eigenschaft wurde zuerst an feindispersen eutektischen und eutektoiden Legierungen festgestellt.

Superplastizität ist stets mit einer geringen Spannungsabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit verbunden, während eine starke Abhängigkeit von der Korngröße beobachtet wird. Mit der Temperaturabhängigkeit läßt sich die stationäre Kriechgeschwindigkeit folgend darstellen [98-100]:

$$\dot{\epsilon}_s = \text{const.} \frac{\sigma^n}{L_k} \exp\left(-\frac{Q_{sc}}{RT}\right) \quad (23)$$

Dabei ist $1.2 < n < 3$, $2 < \alpha < 3$ und Q_{SP} die Aktivierungsenergie des bestimmenden Diffusionsprozesses der Superplastizität. Von den zahlreichen Veröffentlichungen auf dem Gebiet der Superplastizität seien hier die Übersichtsberichte von Johnson [98], Davies et al. [99] und Stüwe [100] genannt.

Ein weiteres wichtiges Merkmal für superplastische Verformung ist die Aufrechterhaltung der Gleichachsigkeit der Körner und das Ausbleiben einer Substrukturbildung [101]. Dies deutet darauf hin, daß Korngrenzengleiten der wesentliche Verformungsmechanismus ist. Korngrenzengleitung ist jedoch verbunden mit gleichzeitig notwendigen Akkommodationsprozessen, z.B. an Korngrenzenstufen oder Tripelpunkten. Als Akkommodationsprozesse werden Diffusionstransportprozesse [16-18] oder diffusionsgesteuerte Versetzungsbewegung diskutiert [37, 38]. Erstere liefern numerisch zu kleine Kriechgeschwindigkeiten und sollten eine lineare Spannungsabhängigkeit zeigen. Der zweite Prozeß kann dagegen die gemessenen Spannungsexponenten befriedigend erklären.

In einer neueren Arbeit stellen Ashby und Verrall [102] Superplastizität dar als Superposition eines Diffusionstransportmechanismus, bei dem Körner ihre Nachbarn wechseln können, mit gewöhnlichem Versetzungskriechen.

$$\dot{\epsilon}_{SP} = \dot{\epsilon}_{Diff} + \dot{\epsilon}_{Vers.} \quad (24)$$

Diese Darstellungsweise hat den Vorzug, daß sie sowohl die Spannungsabhängigkeit als auch die beobachtete Gefügetopologie des superplastischen Fließens erklärt.

Abb. 25 zeigt den Gefügezustand von polykristallinem MgO mit 60 Gew.% Fe_2O_3 nach dem Heißpressen und die zugehörigen Verformungskurven bei unterschiedlichen Spannungen. Die Spannungsabhängigkeit, Abb. 26, wird durch superplastisches Fließen infolge Korngrenzengleiten (= Phasengleiten) erklärt. Die Verformungskurven zeigen zu Beginn einen Anstieg der Kriechgeschwindigkeit, der mit der anliegenden Spannung zunimmt. Dieser Anstieg kann mit einer verformungsinduzierten Änderung des Phasengefüges interpretiert werden. Durch diffusionsbestimmte

Akkommodationsprozesse werden die Körner abgerundet und in eine für die Verformung günstige Form gebracht. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist spannungsabhängig und wird durch höhere Spannungskonzentrationen beschleunigt. Nimmt man den von Ashby und Verrall vorgeschlagenen Verformungsmechanismus an, dann ist mit steigender Spannung in den Phasen mit einer erhöhten Versetzungsdichte zu rechnen. Damit steigt auch die Möglichkeit einer beschleunigten Diffusion über Versetzungen (pipe diffusion), besonders in Gebieten erhöhter Versetzungsdichte, z.B. Aufstauungen, die Orte erhöhter Spannungskonzentrationen darstellen. Dieser Mechanismus sollte die Kriechgeschwindigkeit insgesamt anheben und zu einer erhöhten Spannungsabhängigkeit führen, was auch beobachtet wird, Abb. 25, 26.

Mit dem Modell von Ashby und Verrall läßt sich ferner die Abhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit von der Korn- bzw. Phasengröße erklären. Bei einer konstanten Spannung von 32.29 MN/m^2 nimmt der Anteil des durch Diffusionsprozesse bestimmten Korngrenz- oder Phasengleitens mit der Korngröße stark ab. Entsprechend steigt der Anteil der durch Versetzungskriechen bestimmten Kornverformung, Kurven a und b in Abb. 28, die Kriechgeschwindigkeit nimmt ab. Der Spannungsexponent steigt von $n < 3$ im superplastischen Fall (a) auf Werte um 4 im Falle einer Mischverformung (b) beim stabilisierten zweiphasigen Gefüge, Abb. 27. Dieser Gefügezustand unterscheidet sich im Spannungsexponenten nicht mehr stark vom Gefüge der Abb. 24a, (Kriechkurve c in Abb. 28) wohl aber in der Kriechgeschwindigkeit. Die Ursache liegt in der unterschiedlichen Ausscheidungsverteilung begründet. Während im Gefüge der Abb. 27 die beiden Phasen noch überwiegend durch Korngrenzen getrennt sind, liegt im Gefüge der Abb. 24a die zweite Phase innerhalb der Körner vor. Im ersten Fall wird deshalb die Kriechgeschwindigkeit noch weitgehend von der Verformbarkeit der reinen Komponenten bestimmt, während im zweiten Fall die Wechselwirkungen Versetzung - Ausscheidung innerhalb der Körner zu einer Härtung und damit zu einer Abnahme der Kriechgeschwindigkeit führen. Die Verformung wird überwiegend durch Versetzungsbewegung ge-

tragen, die Spannungsexponenten liegen um 4.5. Auch in diesem Fall wird eine, wenn auch geringere verformungsinduzierte Erweichung festgestellt. Der Grund erhellt aus dem Vergleich der Abb. 24a und b. Im unverformten Zustand liegt im Korninneren ein dentritisches Gefüge vor. Mit einsetzender Verformung werden die Dentriten geschnitten und eingeformt, was den Verformungswiderstand des Gefüges verringert. Im verformten Zustand liegt dann im Korninneren eine weitgehend globulare Ausscheidungsverteilung vor.

In keiner der zweiphasigen Proben konnte die Ausbildung einer Substruktur beobachtet werden, auch nicht bei offensichtlichem Abweichen von superplastischen Bedingungen. Aus der an einem Al-CuAl_2 -Eutektikum gefundenen Tatsache, daß mit auftretender Substruktur die superplastischen Eigenschaften verlorengehen [101], darf deshalb keinesfalls der Rückschluß gezogen werden, daß bei globularem, zweiphasigem Gefüge und $L_{SK} > L_K$ mit superplastischem Verhalten gerechnet werden muß. Für die diffusionsbestimmte Superplastizität sind Korngröße und Spannung aussagekräftigere Parameter als die Subkorngröße, die, wie gezeigt, stark von der Mischkristallkonzentration beeinflußt werden kann.

6. Zusammenfassung

1. Die Kornwachstumskinetik mit und ohne LiF heißgepreßter Polykristalle wurde an MgO mit 10 und 20 Gew.% Fe_2O_3 bei 1793 K an Luft untersucht. In reinen MgO- Fe_2O_3 -Mischkristallen ist das Kornwachstum diffusionsbestimmt, die Wachstumsgeschwindigkeit steigt mit dem Fe_2O_3 -Gehalt an. In mit LiF heißgepreßten Proben steigt die Korngröße nach kurzen Glühzeiten durch Flüssigphasensintern rasch an, nach längeren Glühzeiten wird die Wachstumsgeschwindigkeit mit der der reinen MgO- Fe_2O_3 -Mischkristalle vergleichbar.

2. Das Verformungsverhalten von poly- und einkristallinem Magnesiumoxid wurde bei 1723 und 1870 K an Luft mit steigendem Fe_2O_3 -Gehalt untersucht. Beide Kristallsorten zeigen mit wachsendem Fe^{3+} -Gehalt bei konstanter Spannung eine ausgeprägte Mischkristallerweichung.

Bei konstantem Eisengehalt läßt sich die Spannungsabhängigkeit der stationären Kriechgeschwindigkeit der Polykristalle durch ein Potenzgesetz mit $n = 4.5 - 4.8$ beschreiben, die Zellwandfläche pro Volumen zeigt die gleiche Spannungsabhängigkeit wie die des reinen MgO.

Mit steigender Eisenkonzentration fällt die Zellwandfläche pro Volumen stark ab, was mit einem Abfall der mit der Versetzungsdichte verbundenen inneren Spannung gleichgesetzt wird. Bei konstanter Spannung wird keine Beeinflussung der wahren Aktivierungsfläche durch die Fe^{3+} -Ionen gefunden, weshalb die Fe^{3+} -Ionen als athermische Hindernisse für die Versetzungsbewegung angesehen werden. Sie leisten durch die Mischkristallreibung einen Beitrag zur inneren Spannung gemäß $\sigma = \sigma_i(\psi) + \sigma_i(\text{Fe}^{3+}) + \sigma_{\text{eff}}$. Die Aktivierungsflächen wurden bestimmt zu 310 b^2 und können mit dem Abstand kletternder Sprünge in Schraubenversetzungen beschrieben werden.

Die effektive Aktivierungsenergie des Kriechens wird maßgeblich durch die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit des Schubmoduls beeinflußt. Geeignete Korrekturverfahren zeigen, daß im Falle des Fe_2O_3 -legierten MgO die wahre Aktivierungsenergie mit der Konzentration abfällt.

Der Effekt der Mischkristallerweichung wird formal durch die Abnahme der wahren Aktivierungsenergie mit der Eisenkonzentration beschrieben. Im physikalischen Sinne heißt das, daß die diffusionsbedingte Erholungsgeschwindigkeit mit dem Eisengehalt stark zunimmt und im stationären Gleichgewicht durch eine höhere Versetzungsvernichtungsrates zu einer höheren Kriechgeschwindigkeit führt. Der Einfluß der Fe^{3+} -Ionen auf die Versetzungsbewegung selbst ist dagegen härtender Natur, da die Abgleitung durch die Mischkristallreibung gehemmt wird. Die Absolutbeträge der wahren Aktivierungsenergie lassen sich nicht mit der Aktivierungsenergie der Sauerstoffseldstldiffusion in MgO beschreiben. Interstitielle Sauerstoffseldstldiffusion wird deshalb als wahrscheinlicher bestimmender Diffusionsmechanismus angenommen.

Eine stationäre Verformungsgleichung kann bei konstanter Eisenkonzentration durch

$$\dot{\epsilon}_s = S \left(\frac{\sigma}{G} \right)^n \exp \left(- \frac{Q_0 - b A \sigma_{\text{eff}} / 2}{R T} \right)$$

angegeben werden.

Bei größeren Eisengehalten zeigen Einkristalle eine den Polykristallen vergleichbare Mischkristallerweichung. Die Zellwandfläche pro Volumen zeigt den gleichen Gang mit der Konzentration wie bei den Polykristallen, und bei gleicher Spannung und Temperatur werden die gleichen wahren Aktivierungsflächen und Spannungsexponenten gemessen. Für hohe Eisengehalte wird deshalb der gleiche Verformungsmechanismus für Ein- und Polykristalle angenommen.

Bei kleinen Eisenkonzentrationen zeigt die Kriechgeschwindigkeit eine wesentlich stärkere Konzentrationsabhängigkeit, die Kriechkurven zeigen ein ausgeprägtes Inkubationskriechen. Die erhöhte Konzentrationsabhängigkeit und das Inkubationskriechen werden wie folgt interpretiert: Eine mit dem Fe^{3+} -Gehalt im Mischkristall steigende Wahrscheinlichkeit der Zwischengitterbildung an Sprüngen in Schraubenversetzungen führt mit einsetzender Verformung zu einer durch Zwischengitterdiffusion

unterstützten dynamischen Erholung und zu einem Anstieg von $\dot{\epsilon}$. Ein stationäres Gleichgewicht stellt sich ein, wenn Sprungabstand und effektive Spannung in der Gleitebene die Möglichkeit der mechanischen Zwischengitterproduktion aufrechterhalten: $\gamma_{\text{eff}} \lambda_S b \gg K_{\text{ZWG}}$. Bei hohen Eisenkonzentrationen wird die Zwischengitterdiffusion bestimmend.

3. Zweiphasiges Magnesiumoxid wird in seinem Verformungsverhalten durch den Volumenanteil und die Verteilung der zweiten Phase bestimmt. Grobkörniges Material mit der zweiten Phase im Korninneren zeigt das gleiche Verformungsverhalten wie einphasiges, eisenlegiertes MgO, jedoch führt die Teilchenhärtung bei gleichem Fe^{3+} -Gehalt der Matrix zu niedrigeren Verformungsgeschwindigkeiten.

Sind die beiden Phasen durch Korngrenzen getrennt, dann zeigt die stationäre Verformungsgeschwindigkeit superplastisches Verhalten. Die Spannungs- und Korngrößenabhängigkeit von $\dot{\epsilon}_s$ lassen sich mit dem Modell von Ashby und Verrall [102] interpretieren. In zweiphasigem MgO mit 60 Gew.-% Fe_2O_3 wird keine Zellbildung beobachtet, auch nicht bei offensichtlichem Abweichen vom superplastischen Verhalten.

7. Anhang

Mößbauerexperimente und röntgenographische Untersuchungen zur Kationenverteilung im Spinell MgFe_2O_4 als Funktion der Temperatur.

Die allgemeine stöchiometrische Formel für oxidische Spinelle lautet AB_2O_4 , die Spinellelementarzelle enthält 8 dieser Moleküle. In der von Sauerstoffionen gebildeten dichtesten Kugelpackung sind pro Anion 2 Tetraederlücken und 1 Oktaederlücke vorhanden. Im Normalspinell werden $1/8$ der Tetraederlücken von A-Ionen und die Hälfte der Oktaederlücken von B-Ionen besetzt. Im Inversspinell sitzt die eine Hälfte der B-Ionen auf Tetraederplätzen, während die andere Hälfte mit den A-Ionen Oktaederplätze belegt. Normal- und Inversspinell sind Extremfälle der Spinellstruktur. Reale Strukturen liegen gewöhnlich zwischen diesen Extremfällen und können z.B. mit dem Anteil an B-Ionen auf Oktaederplätzen charakterisiert werden. $n_B = 1$ bezeichnet dann den Normalspinell, $n_B = 0.5$ den Inversspinell.

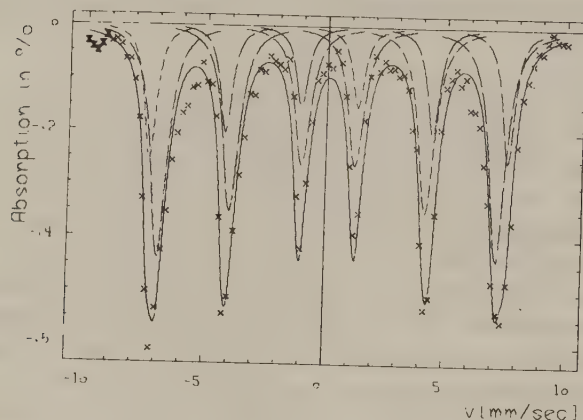
Im Falle des MgFe_2O_4 sollte an Proben mit 75 Gew.-% Fe_2O_3 (vgl. 3.3.1.1) mit Hilfe des Mößbauereffektes und Präzisionsgitterkonstantenmessung*) der Einfluß der Temperatur auf die Kationenverteilung in Magnesiaferrit untersucht werden. Die pulverförmigen Proben wurden an Luft geglüht und mit Preßluft abgeschreckt. Die jeweiligen Glühtemperaturen und -zeiten waren: 973 K - 144 h; 1173 K - 44h; 1373 K - 40 h; 1573 K - 24 h; 1773 K - 24 h.

Durch Fe^{3+} -Ionen besetzte Oktaeder- bzw. Tetraederplätze in Magnesiaferrit besitzen unterschiedliche Magnetfelder, so daß die Superposition der magnetischen Hyperfeinstrukturextetts von Oktaeder- und Tetraederplätzen zu einer Unsymmetrie der Linienform im Mößbauerspektrum führt [103, 104]. Durch Anpassen der gemessenen Linienform mit 2 symmetrischen Liniensextetts wird eine Aufspaltung in die Sektren der Oktaeder- und Tetraederplätze erreicht [61]. Da die Fläche unter den Kurven ein Maß für die Konzentration der Fe^{3+} -Ionen auf den jeweiligen Plätzen darstellt, kann die Verteilung der Fe^{3+} -Ionen im

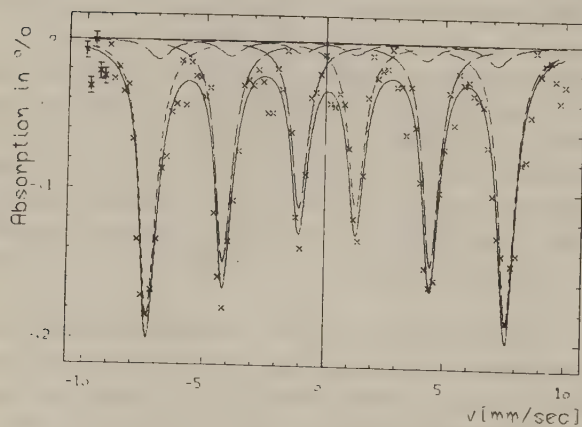
*) Die Gitterkonstantenmessungen wurden freundlicherweise am Institut für Mineralogie der Universität Erlangen von Herrn Küstner durchgeführt.

Magnesiaferrit berechnet werden.

Die mit einer Umverteilung der Kationen verbundene Änderung der Gitterkonstanten wurde röntgenographisch verfolgt.



a



b

Abb. 39: Mößbauerspektren von MgO mit 75 Gew.% Fe_2O_3 . Meßkurven und angepasste Sextetts von Fe^{3+} auf Oktaeder- bzw. Tetraederplätzen.

a) 44 h 1173 K: die Sextetts der Oktaeder- bzw. Tetraederplätze sind etwa gleich stark vorhanden, die resultierenden Kurven sind unsymmetrisch.

b) 24 h 1773 K: das Sextett der Fe^{3+} -Ionen auf Tetraederplätzen ist von geringer Intensität, die resultierende Linienform ist relativ symmetrisch.

Abb. 39 zeigt die nach einer Auslagerung bei 1173 und 1773 K gemessenen Mößbauerspektren mit den angepaßten Sextetts der Oktaeder- und Tetraederplätze. In Abb.40a ist der aus den Spektren berechnete Fe^{3+} -Anteil auf Oktaederplätzen als Funktion der Auslagerungstemperatur aufgetragen. Abb.40b zeigt die Änderung der Gitterkonstanten mit der Auslagerungstemperatur.

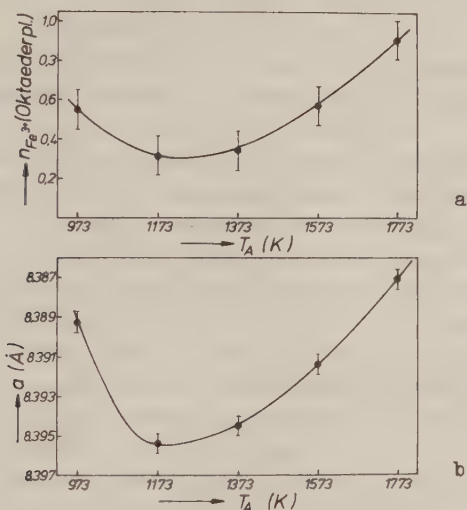


Abb. 40: a) Anteil der Fe^{3+} -Ionen auf Oktaederplätzen in MgFe_2O_4 als Funktion der Auslagerungstemperatur
 b) Gitterkonstante von Magnesiaferrit als Funktion der Auslagerungstemperatur, in abgeschrecktem Zustand bei RT gemessen.

Die mit dem Mößbauereffekt gemessenen absoluten Kationenverteilungen sind relativ ungenau, insbesondere kann ein Fe^{3+} -Anteil auf Oktaederplätzen von $n_{\text{Fe}^{3+}} < 0.5$ stöchiometrisch nicht erklärt werden. Der Gang der Kationenverteilung mit der Temperatur muß jedoch als richtig angenommen werden, was durch die unabhängig erhaltene Änderung der Gitterkonstanten mit der Auslagerungstemperatur nahegelegt wird. Demnach ändert sich die Kationenverteilung im Spinell von einem Mischspinell bei tiefen Temperaturen in Richtung Inversspinell bei 1173-1373 K, um sich mit weiter steigender Temperatur wieder in Richtung Normalspinell zu verschieben.

8. Literaturverzeichnis

- [1] K.Konopicky; Feuerfeste Baustoffe, Verlag Stahleisen, Düsseldorf, 1957
- [2] F.Nemec; Acta Phys. Austriaca, Bb. XVIII/2-4 (1964) 205
- [3] B.Phillips, S.Somiya, A.Muan; J.Am. Cer. Soc. 44 (1961) 167
- [4] B.Reppich; J.Mat. Sci. Eng., demnächst siehe auch Habilitationsschrift, Universität Erlangen, 1974
- [5] B.Reppich; phys. stat. sol. 20 (1967) 69
- [6] K.N.Stafford, H.Gartside; J.Mat. Sci. 4 (1969) 760
- [7] A.H.Clauer, M.S.Seltzer, B.A.Wilcox; J.Mat. Sci. 6 (1971) 1379
- [8] R.L.Cummerow; J. Appl.Phys. 34 (1963) 1724
- [9] W.Hüther, B.Reppich; Phil. Mag. 28 (1973) 245
- [10] B.Reppich, W.Hüther; Phil. Mag. 30 (1974) 1009
- [11] W.Blum; phys. stat. sol. 45 (1971) 561
- [12] J.M.Birch, B.Wilshire; Phil. Mag. 30 (1974) 1023
- [13] J.M.Birch, B. Wilshire; Proc.Brit.Cer.Soc. on Mech. Prop. of Cer., London 1974
- [14] R.W.Bailey; J.Inst. Met. 35 (1926) 27
- [15] E.Orowan; J.West Scotl. Iron and Steel Inst. 54 (1946) 45
- [16] F.R. Nabarro; in Rept. Conf. Strength of Solids, The Phys. Soc., London 1948, S. 75
- [17] C.Herring; J.Appl. Phys. 21 (1950) 437
- [18] R.L.Coble; J.Appl. Phys. 34 (1963) 1679
- [19] T.Vasilos, J.B. Mitchell, R.M. Spriggs; J.Am. Cer. Soc. 47 (1964) 203
- [20] E.M. Passmore, R.H. Duff, T.Vasilos; J.Am. Cer. Soc. 49 (1966) 594
- [21] J.A.Hensler, G.V. Cullen; J.Am. Cer. Soc. 51 (1968) 557
- [22] R.Raj, M.F. Ashby; Metallurg. Trans. 2 (1971) 1113
- [23] J.H. Hensler, G.V. Cullen; J.Am. Cer. Soc. 50 (1967) 584
- [24] R.C. Gifkins, K.U. Snowdon; Trans. Met. Soc. AIME 239 (1967) 910
- [25] T.G. Langdon; Phil. Mag. 22 (1970) 689
- [26] W.E. Snowdon, J.A. Pask; Phil. Mag. 30 (1974) 441
- [27] P.E. Hart, J.A. Pask; J.Am. Cer. Soc. 54 (1971) 315

- [28] S.M. Copley, J.A. Pask; J.Am. Cer. Soc. 48 (1965) 636
- [29] T.G. Langdon, J.A. Pask; J.Am. Cer. Soc. 54 (1971) 240
- [30] R.B. Day, R.J. Stokes; Office of Naval Res. Proj. Nonr-
4076(00)NR 032-451, Hopkins, Minnesota 1965
- [31] R.A.J. Hannink, T.G. Langdon; J.Mat. Sci. 4 (1969) 1021
- [32] J.B. Bilde-Sørensen; J.Am. Cer. Soc. 55 (1972) 606
- [33] T.G. Langdon, J.A. Pask; Acta Met. 18 (1970) 505
- [34] C.R. Barrett, J.L. Lytton, O.D. Sherby; Trans. Met. Soc.
AIME 239 (1967) 170
- [35] J.M. Birch, B. Wilshire; J.Mat. Sci. 9 (1974) 794
- [36] J.M. Birch, B. Wilshire; J.Mat. Sci. 9 (1974) 871
- [37] F.R.N. Nabarro; Phil. Mag. 16 (1967) 231
- [38] J. Weertman; Trans. ASM 61 (1968) 681
- [39] J. Weertman; J. Appl. Phys. 28 (1957) 362
- [40] B. Ilshner; Hochtemperaturplastizität, Springer Verlag,
Berlin 1973, S. 115
- [41] G.R. Terwilliger, K.H. Bowen, R.S. Gordon; J.Am. Cer. Soc.
53 (1970) 241
- [42] H. Tagai, T. Zisner; J.Am. Cer. Soc. 51 (1968) 303
- [43] T. Zisner, H. Tagai; J.Am. Cer. Soc. 51 (1968) 310
- [44] R.S. Gordon, T.R. Terwilliger; J.Am. Cer. Soc. 55 (1972) 450
- [45] G.R. Terwilliger, R.S. Gordon; J.Am. Cer. Soc. 52 (1969) 218
- [46] R.T. Tremper, R.A. Giddings; J.D. Hodge, R.S. Gordon;
J.Am. Cer. Soc. 57 (1974) 421
- [47] J. Brynestad, H. Flood; Zeitschr. Elektrochemie 62 (1958) 953
- [48] R.T. Pascoe, K.A. Hay; Phil. Mag. 27 (1973) 897
- [49] R.S. Gordon; J.Am. Cer. Soc. 56 (1973) 147
- [50] R.S. Gordon; J.D. Hodge; J. Mat. Sci. 10 (1975) 200
- [51] R.T. Tremper; Ph.D. Thesis, University of Utah, Salt
Lake City, 1971
- [52] W.D. Kingery; J.Am. Cer. Soc. 57 (1974) 1
- [53] H. Hübner; Dissertation, Universität Erlangen, 1971
- [54] F. Pschenitzka; Universität Erlangen, in Vorbereitung
- [55] W. Blum, B. Ilshner; phys. stat. sol. 20 (1967) 629
- [56] G.D. Miles, R.A. Sambell, J. Rutherford, G.W. Stephenson;
Trans. Brit. Cer. Soc. 66 (1967) 319
- [57] A.C.D. Chaklader; J. Can. Cer. Soc. 40 (1971) 19

- [58] A.S.Rao, A.C.D.Chaklader; J.Am. Cer. Soc. 55 (1972) 596
- [59] R.J.Bratton, G.R.Terwilliger, S.M.Ho; J.Mat. Sci. 7
(1972) 1363
- [60] P.Reijnen; in Reactivity of Solids, Schwab ed., Elsevier,
New York 1965, S. 562
- [61] G.Tomandl; Glastechn. Berichte 40 (1967) 293
- [62] P.E.Hart, R.B.Atkin, J.A.Pask; J.Am. Cer. Soc. 53
(1970) 83
- [63] R.Hanna; Am. Cer. Soc. Bull. 49 (1970) 548
- [64] F.R.Wermuth, W.J.Knapp; J.Am. Cer. Soc. 56 (1973) 401
- [65] M.H.Leipold, C.M.Kapadia; J.Am. Cer. Soc. 56 (1973) 200
- [66] W.Hüther; Dissertation, Universität Erlangen 1975
- [66a] W.Kleinlein; Dissertation, Universität Erlangen 1975
- [67] T.R.Cass, J.Washburn; J.Am. Cer. Soc. 49 (1966) 343
- [68] H.E.Exner; Praktische Metall. 3 (1966) 334
- [69] C.S.Smith, L.Guttman; Trans. Met. Soc. AIME 197 (1953) 81
- [70] G.Streb; Dissertation, Universität Erlangen 1975
- [71] C.N.Ahlquist, W.D.Nix; Acta Met. 19 (1971) 373
- [72] G.B.Gibbs; Phil. Mag. 13 (1966) 317
- [73] R.L.Coble, W.D.Kingery; J.Am. Cer. Soc. 39 (1956) 377
- [74] J.K.MacKenzie; Proc. Phys. Soc. [B] 63 (1950) 2
- [75] B.Paul; Trans. Met. Soc. AIME 218 (1960) 36
- [76] Landolt-Börnstein, III/1, Springer Verlag, Berlin 1966, S. 29
- [77] G.Streb, B.Reppich; phys. stat. sol. (a) 16 (1973) 493
- [78] E.E.Underwood; in Quantitative Microscopy, T.DeHoff
F.N.Rhines, ed., Mc. Graw-Hill Publ. Co.,
New York 1968, S. 92
- [79] J.M.Lifshitz, V.V.Slyozov; J. Phys. Chem. Solids 19
(1961) 35
- [80] C.Wagner; Zeitschr. Elektrochemie 65 (1961) 581
- [81] A.Fuchs, B.Ilschner; Acta Met. 17 (1969) 701
- [82] C.R.Barrett, W.D.Nix; Acta Met. 13 (1965) 1247
- [83] J.H.Gittus; Acta Met. 22 (1974) 1179
- [84] R.Horiuchi, M.Otsuka; J.Jap. Inst. Met. 35 (1971) 406
- [85] A.B.Lidiard; in Defects and Transport in Oxides, M.S.
Seltzer, R.J.Jaffee, ed., Plenum Press,
New York 1973, S. 109

- [86] M.S.Seltzer, A.H.Clauer, B.A.Wilcox; Battelle Report
Nr. BMI-1886, Columbus, Ohio, 1970
- [87] B.Ilschner, B.Reppich, E.Riecke; Disc. Farad. Soc. 38
(1964) 243
- [88] C.O.Hulse, S.M.Copley, J.A.Pask; J.Am. Cer. Soc. 46
(1963) 317
- [89] P.Haasen; in Physical Metallurgy, R.W.Cahn, ed., North
Holland 1965, S. 821
- [90] B.Ilschner; Zeitschr. Physik 190 (1966) 258
- [91] M.J.Luton, J.J.Jonas; Acta Met. 18 (1970) 511
- [92] B.Ilschner; Hochtemperaturplastizität, Springer-Verlag,
Berlin 1973, S. 280
- [93] H.P.Stüwe; Acta Met. 13 (1965) 1337
- [94] G.Schoeck; Disc. Farad Soc. 38 (1964) 274
- [95] K.H.Matucha; phys. stat. sol. 26 (1968) 291
- [96] B.Reppich; Acta Met. im Druck
- [97] H.Knoch, B.Reppich; Acta Met. im Druck
- [98] R.H.Johnson; Metallurg. Rev. 15 (1970) 115
- [99] G.J.Davies, J.W.Edington, C.P.Cutler, K.A.Padmanabhan;
J.Mat. Sci. 5 (1970) 1091
- [100] H.P.Stüwe; Zeitschr. Metallkunde 61 (1970) 704
- [101] R.D.Schmidt-Whitley; Dissertation, Universität Erlangen
1972
- [102] M.F.Ashby, R.A.Verrall; Acta Met. 21 (1973) 149
- [103] G.A.Sawatzky, F.Van Der Woude, A.H.Morrish; Phys. Rev.
187 (1969) 747
- [104] E.Wieser, H.Schröder, K.Kleinstück; phys. stat. sol.
(a) 1 (1970) 749

Mein besonderer Dank gilt

Herrn Prof. Dr. B. Ilchner, an dessen Lehrstuhl die vorliegende Arbeit durchgeführt wurde,

Herrn Priv. Doz. Dr. B. Reppich, für die Übertragung der Arbeit und die Beratung bei ihrer Durchführung,

Herrn Dr. W. Blum, Herrn Dipl.Phys. J. Haußelt und Herrn Dipl.Phys. W. Hüther für viele interessante Diskussionen,

Herrn B. Kummer für die Mithilfe bei der Konstruktion verschiedener Apparaturen;

der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung der erforderlichen Personal- und Sachmittel.

Lebenslauf

Name: Knoch, Heinrich

Geburtstag,-ort: 4.11.1947 in Coburg / Oberfranken

Eltern: Polizeibeamter Ernst Knoch und
Ehefrau Hildegard geb. Popp

Familienstand: Ehefrau Irene geb. Singer und Sohn Frieder

Schule: 1954 - 1958 Pestalozzi - Schule in Coburg
1958 - 1967 Gymnasium Ernestinum in
Coburg, Abitur 1967

Studium: WS 1967 Beginn des Studiums der Werkstoff-
wissenschaften an der technischen Fakultät
der Universität Erlangen.

1969 Vordiplom, Diplomhauptprüfung Mai 1971.
SS 1971 Diplomarbeit am Institut für Werk-
stoffwissenschaften bei Professor Dr. B.
Ilschner zum Thema: Ausscheidungshärtung in
eisendotiertem Magnesiumoxid, Dipl.-Ing.
1972.

Seit Juni 1972 Doktorarbeit am gleichen
Institut, Thema: Das Kriechverhalten von
ein- und zweiphasigem Magnesiumoxid mit
hohen Eisengehalten. Betreuer Priv.-Doz.
Dr. B. Reppich.

Copie - Center 2000
852 ERLANGEN • Obere Karlstr. 30